

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



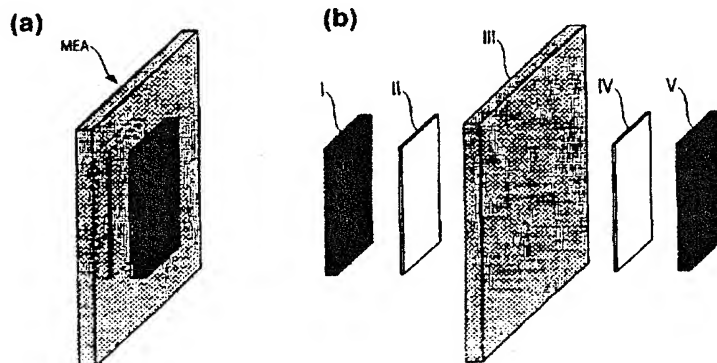
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23916 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05791 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. December 1996 (20.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 48 422.3 22. December 1995 (22.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSS, Joachim [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). BÖNSEL, Harald [DE/DE]; Hofgasse 4A, D-65529 Waldems (DE). DECKERS, Gregor [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Berliner Strasse 37, D-64409 Messel (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Johannesallee 12, D-65929 Frankfurt am Main (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	

(54) Title: MATERIAL COMPOSITES AND THE CONTINUOUS PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MATERIALVERBUNDE UND IHRE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to continuously produced material composites, with a uniform degree of production quality, containing (a) at least one layer which contains ion-conducting and/or electron-conducting material and (b) at least one layer which contains one or a plurality of other functional materials which come into close contact with an electron-conducting and/or ion-conducting layer. The relative extent of fluctuation of at least one composite property $\Delta x/x$, selected from the following group: thickness of the material composite, direct current conductivity, alternating current capacity and surface roughness, is $< 25\%$. In particular, the material composites have, optionally after conversion into a membrane-electrode assembly, in a fuel cell at maximum power a level of fluctuation in the electrical power ΔP_0 which is low in comparison with the electrical power P_0 , $\Delta P_0/P_0$ preferably being $< 25\%$. The application also relates to a process for continuous production of material composites with a uniform level of production quality, in which at least one flat formation which contains ion-conducting or electron-conducting material is continuously conveyed and bonded in electrical contact to at least one other formation or material which contains another functional material.



(57) Zusammenfassung

Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde mit gleichmäßiger Fertigungsqualität enthaltend (a) mindestens eine Schicht, die ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material enthält, (b) mindestens eine Schicht, die eines oder mehrere weitere Funktionsmaterialien enthält, welche sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befinden, wobei die relative Schwankungsbreite mindestens eine Verbundeigenschaft $\Delta x/x$, ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauigkeit, $< 25\%$ ist. Insbesondere weisen die Materialverbunde, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle am Leistungsmaximum eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung ΔP_0 auf, die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung P_0 und bevorzugt $\Delta P_0/P_0 < 25\%$ ist. Weiterhin betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichbleibender Fertigungsqualität, wobei mindestens ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes oder elektronenleitendes Material enthält, kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren Gebilde oder Material kontaktiert und verbunden wird, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon		Malawi		

Beschreibung

Materialverbunde und ihre kontinuierliche Herstellung

Gegenstand dieser Erfindung sind kontinuierlich hergestellte Materialverbunde und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die erfindungsgemäßen Materialverbunde bestehen aus mehreren Funktionsmaterialien und werden, gegebenenfalls nach geeigneter Weiterverarbeitung, in elektrochemischen Zellen, beispielsweise Brennstoffzellen und Elektrolyseuren, eingesetzt.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Apparate, in denen chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Eine besonders günstige Ausführungsform sind PEM-Brennstoffzellen (Polymer Electrolyte Membrane), deren Kernstücke Membran-Elektroden-Einheiten sind.

Membran-Elektroden-Einheiten enthalten mehrere Funktionsmaterialien und sind Materialverbunde im Sinne dieser Anmeldung. Unter Funktionsmaterialien werden allgemein elektronenleitende oder ionenleitende oder katalytisch aktive Materialien verstanden. Weitere Funktionsmaterialien sind beispielsweise Hydrophobierungsmittel, Gastransportmedien, Katalysatorträger, Stützstrukturen, Klebematerialien, Dichtungsmaterialien oder ähnliche Materialien.

Eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) zeigt folgenden Aufbau (Abb. 1): Eine Ionenleiterschicht (III) ist beidseitig in Kontakt mit Katalysatorschichten (II und IV), die ihrerseits in Kontakt stehen mit Elektronenleiterschichten (I und V). Die Schichten können mehrere Materialien enthalten, einen strukturierten Aufbau haben und sich gegebenenfalls wechselseitig teilweise durchdringen. Eine MEA kann zusätzlich zu

den obengenannten Schichten noch weitere Schichten enthalten.

Materialverbunde sind allgemein vollständige und funktionsfähige Membran-Elektroden-Einheiten oder Vorprodukte für Membran-Elektroden-Einheiten, die mindestens aus zwei der genannten Funktionsmaterialien bestehen.

PEM-Brennstoffzellen zeichnen sich unter anderem durch niedrige Betriebstemperaturen, hohe Zuverlässigkeit und weitgehende Wartungsfreiheit aus. Dies sind einige der Vorzüge, warum solche Brennstoffzellen bereits als Energieversorgungssysteme in der Raumfahrt eingesetzt wurden. Obwohl PEM-Brennstoffzellen seit längerem bekannt sind und ihre Leistungsfähigkeit erwiesen ist, werden sie bislang kaum kommerziell eingesetzt. Einer breiten kommerziellen Verwendung von PEM-Brennstoffzellen stehen u.a. die hohen Herstellungskosten und die schwankende Fertigungsqualität von Materialverbunden entgegen.

Die Kosten von Materialverbunden werden u.a. durch die verwendeten Materialien aber auch durch die kostenintensiven Herstellungsverfahren verursacht, die eine Vielzahl meist manueller und schwer automatisierbarer Arbeitsgänge enthalten, die einer rationellen und kostengünstigen industriellen Fertigung entgegenstehen.

Unter gleichbleibender Fertigungsqualität versteht man allgemein, daß wichtige physikalische und chemische Eigenschaften von verschiedenen Materialverbunden, die aus einer Fertigung stammen, gleich sind oder nur sehr geringen Schwankungen unterworfen sind. Gleichbleibende Fertigungsqualität kann auch bedeuten, daß wichtige physikalische und chemische Eigenschaften an verschiedenen äquivalenten Stellen eines Materialverbundes gleich sind oder nur sehr geringen Schwankungen unterworfen sind. Die relative Schwankungsbreite von Eigenschaften (von Materialverbund zu Materialverbund bzw. innerhalb eines Materialverbundes) ist daher ein gutes Maß für die Fertigungsqualität von Materialverbunden.

Die Fertigungsqualität von Materialverbunden hängt maßgeblich von den verwendeten Herstellungsverfahren ab. Die mit den bekannten diskontinuierlichen Verfahren hergestellten Materialverbunde weisen oft hohe Schwankungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften an verschiedenen äquivalenten Stellen im Materialverbund auf. Ebenso unterscheiden sich verschiedene aus einer Fertigung stammende diskontinuierlich hergestellte Materialverbunde in ihren Eigenschaften. Die mit den erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren hergestellten Materialverbunde weisen eine gleichmäßige Fertigungsqualität mit oft sehr geringen Schwankungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften im Materialverbund auf.

Die relative Schwankungsbreite $\Delta x/x$ solcher Verbundeigenschaften, z.B. Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität, Gaspermeabilität und Oberflächenrauigkeit, ist oft durch einfache Messungen direkt überprüfbar. Die Schwankungsbreite Δx für einen Materialverbund ist bei einem geeigneten kontinuierlichen Herstellungsverfahren klein gegenüber x , vorzugsweise gilt $\Delta x/x < 25\%$, bevorzugt $\Delta x/x < 10\%$, insbesondere $\Delta x/x < 5\%$. Die bekannten Membran-Elektrodeneinheiten, die über diskontinuierliche Verfahren hergestellt wurden, weisen eine hohe Schwankungsbreite $\Delta x/x > 25\%$ bei mindestens einer der obengenannten relevanten Eigenschaften auf.

In Hinblick auf den angestrebten Einsatz von Materialverbunden in elektrochemischen Zellen, wie Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, direkt die Leistungsfähigkeit in einer solchen Anwendung zur Charakterisierung heranzuziehen; hier werden eine Vielzahl von Parametern gemeinsam erfaßt. In einigen Fällen hat es sich jedoch auch als sinnvoll erwiesen, die Schwankungsbreite einzelner Parameter in einem geeigneten Meßaufbau separat zu erfassen.

Für Materialverbunde, die eine vollständige Membran-Elektroden-Einheit darstellen, kann zum Beispiel das Leistungsverhalten in einer Brennstoffzelle zur Charakterisierung herangezogen werden. Man erhält in Abhängigkeit von Betriebsparametern (z.B. Temperatur T , Gasdrucke p) eine Strom-Spannungskennlinie, aus der die Leistung P als Funktion der Stromdichte I entnommen werden kann. An der Stelle des Leistungsmaximums $\partial P(I, T, p) / \partial(I) = 0$ liefert ein solcher Materialverbund die elektrische Leistung P_0 . Die Schwankungsbreite ΔP_0 für einen Materialverbund ist bei einem geeigneten kontinuierlichen Herstellungsverfahren klein gegenüber P_0 , vorzugsweise gilt $\Delta P_0 / P_0 < 25\%$, bevorzugt $\Delta P_0 / P_0 < 10\%$, insbesondere $\Delta P_0 / P_0 < 5\%$. Die bekannten Membran-Elektroden-Einheiten, die über diskontinuierliche Verfahren hergestellt wurden, weisen üblicherweise eine Schwankungsbreite $\Delta P_0 / P_0 > 25\%$ auf.

Für Materialverbunde, die Vorprodukte einer Membran-Elektroden-Einheit darstellen, kann zum Beispiel in analoger Weise das Leistungsverhalten in einer Zelle zur Charakterisierung herangezogen werden, nachdem man sie in nachgeschalteten Schritten in Membran-Elektroden-Einheiten überführt hat. Diskontinuierlich hergestellte Materialverbunde, die (gegebenenfalls nach der Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit und Verwendung in einer Brennstoffzelle) eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung P_0 am Leistungsmaximum $\Delta P_0 / P_0 < 25\%$ aufweisen, sind bisher nicht bekannt.

Für Materialverbunde kann zum Beispiel die komplexe Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung der Gleichförmigkeit herangezogen werden. Obwohl in vielen Fällen eine vollständige Interpretation der erhaltenen Spektren schwierig oder unmöglich ist, gestattet es diese Methode dennoch zuverlässig die Gleichförmigkeit von Materialverbunden nachzuweisen: die mit Hilfe der Impedanzspektroskopie erhaltenen Spektren werden quasi als Fingerabdruck eines jeweiligen Materialverbundes

genommen und miteinander verglichen. Diese Methode bietet den Vorteil, daß auch Materialverbunde, die keine Membran-Elektroden-Einheiten sind, direkt untersucht werden können. Zudem bietet diese Methode den Vorteil, daß die Gleichförmigkeit auch innerhalb eines Materialverbundes nachgewiesen werden kann, z.B. indem ein Verbund in kleine Probestücke zerlegt und anschließend vermessen wird. Bei einer gleichmäßigen Fertigungsqualität sind die Abweichungen zwischen unterschiedlichen Proben gering. Bei diskontinuierlich hergestellten Materialverbunden weisen die Impedanzspektren verschiedener Verbunde mehr oder minder große Abweichungen voneinander auf.

Für Materialverbunde können weitere Methoden zur Charakterisierung der Gleichförmigkeit herangezogen werden. Die Messungen von Dicken, Gasdurchlässigkeiten, Gleichstrom- oder Wechselstromwiderständen und Oberflächeneigenschaften sind dem Fachmann geläufig. Eine geringe Schwankungsbreite der Eigenschaften spiegelt eine gleichmäßige Fertigungsqualität der Materialverbunde wider.

Obwohl kontinuierliche Fertigungsverfahren für viele kommerzielle Produkte als Stand der Technik bekannt sind und obwohl viele Membran-Elektroden-Einheiten und ihre Herstellungsverfahren veröffentlicht sind, war es bis jetzt nicht möglich, Membran-Elektroden-Einheiten oder ihre Vorprodukte mit einer gleichbleibenden Fertigungsqualität kontinuierlich herzustellen.

Es besteht daher die Aufgabe, kostengünstige Materialverbunde mit gleichbleibender Fertigungsqualität und geeignete Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgaben und betrifft kontinuierlich hergestellte Materialverbunde mit gleichbleibender Fertigungsqualität enthaltend

- a. mindestens eine Schicht, die ionenleitendes und/oder elektronenleitendes

Material enthält, und

- b. mindestens eine Schicht, die eines oder mehrere weitere Funktionsmaterialien enthält, welche sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder einer ionenleitenden Schicht befinden,

wobei die relative Schwankungsbreite mindestens einer Verbundeigenschaft $\Delta x/x$, ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauigkeit, $< 25\%$, bevorzugt $< 10\%$, insbesondere $< 5\%$ ist.

Ferner zeigen die erfindungsgemäßen kontinuierlich hergestellten Materialverbunde, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung P_0 am Leistungsmaximum von $\Delta P_0/P_0 < 25\%$.

Gegenstand dieser Anmeldung sind unterschiedliche Materialverbunde, z.B. Membran-Elektroden-Einheiten (a), Membran-Elektroden-Halbzeuge (b), beidseitig Katalysator-beschichtete Ionenleiter (c), einseitig Katalysator-beschichtete Ionenleiter (d) und Katalysator-beschichtete Elektronenleiter (e) (Abb. 2).

Weiterhin betrifft die vorliegende Anmeldung Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichbleibender Fertigungsqualität, wobei mindestens ein flächiges Gebilde, das sogenannte Substrat, das ein Funktionsmaterial enthält, kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren Gebilde oder Material, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält, dem sogenannten Belag, kontaktiert und verbunden wird.

Ein kontinuierliches Verfahren im Sinne dieser Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren, bei dem gegebenenfalls der Zeitraum zwischen der Entnahme zweier endlicher Produkte deutlich kleiner ist als der Zeitraum, der zur Herstellung jedes einzelnen

endlichen Produktes benötigt wird. Auch Verfahren, die diskontinuierliche Schritte enthalten, sind kontinuierliche Verfahren, sofern mindestens ein Teilschritt kontinuierlich erfolgt.

Mittels Transport- und Zuführeinrichtungen wird beispielsweise ein flächiges, Funktionsmaterial enthaltendes Gebilde (Substrat) kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren, Funktionsmaterial enthaltendem Material (Belag) kontaktiert und verbunden.

Der Belag kann als flächiges Gebilde kontinuierlich zugeführt werden, das mit dem flächigen Substrat laminiert, geklebt oder sonstwie geeignet verbunden wird. Der Belag kann u.a. als Lösung, Dispersion, Paste oder Feststoffpulver zugeführt werden und u.a. durch Laminier-, Naßbeschichtungs- oder Druckverfahren mit dem Substrat geeignet verbunden werden. Voraussetzung für eine kontinuierliche Fertigung von Materialverbunden ist, daß mindestens eine Komponente als flächiges Gebilde geführt wird, zum Beispiel mittels einer geeigneten Anordnung von Rollen, Walzen oder sonstiger Transportvorrichtungen.

Insbesondere betrifft die vorliegende Anmeldung folgende Materialverbunde:

Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. mindestens eine mittig angeordnete gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und
mindestens zwei gasdurchlässige Schichten, die elektronenleitende Materialien enthalten, und
- b. mindestens zwei Schichten, die als weitere Funktionsmaterialien katalytisch aktive Materialien enthalten,
welche sich in innigem Kontakt sowohl zu einer elektronenleitenden Schicht als auch zu einer ionenleitenden Schicht befinden (Abb.1);

sowie

kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. eine gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält, und
- b. eine Schicht, die als weiteres Funktionsmaterial katalytisch aktives Material enthält,

welches sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befindet (Abb. 11 a);

sowie

kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. eine mittig angeordnete gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und
- b. zwei Schichten, die katalytisch aktive Materialien enthalten, welche sich in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material befinden (Abb. 10a);

sowie

kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. eine gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und
- b. eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält (Abb. 9a);

und

kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält, und
- b. eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält (Abb. 8a).

Für die genannten Materialverbunde sind jeweils verschiedene kontinuierliche Fertigungsverfahren möglich. Bevorzugt sind hierbei Verfahren, bei denen Ionenleiter oder Elektronenleiter als flächige ausgedehnte Gebilde kontinuierlich gefördert werden. Als solche flächige ausgedehnte Substrate kommen zum Beispiel unverstärkte oder verstärkte dichte Filme in Frage, die ionenleitendes Materialien enthalten. Ebenfalls als flächige ausgedehnte Substrate kommen u.a. Gewebe, Vliese und Papiere in Frage, die elektronenleitende Materialien enthalten. Ebenfalls als flächige ausgedehnte Substrate sind flächige endliche Stücke, die elektronenleitende Materialien enthalten, geeignet, sofern sie auf einem flächigen ausgedehnten Träger kontinuierlich gefördert werden können. Abbildung 3 zeigt schematisch Beispiele von flächigen ausgedehnten Gebilden, die bevorzugt für eine kontinuierliche Förderung geeignet sind.

Flächige Gebilde, die insbesondere für das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren geeignet sind, sind beispielsweise Elektronenleiter I oder V, z.B. a) als ungetragertes, flächiges ausgedehntes Gebilde (I_0 oder V_0) oder b) als getragertes, endliches Gebilde (I_T oder V_T) auf flächigem ausgedehntem Träger T oder Ionenleiter III, zum Beispiel c) als unverstärktes, flächiges ausgedehntes Gebilde (III_0) oder d) als verstärktes flächiges ausgedehntes Gebilde (III_S) mit mittig eingebrachter Stützstruktur S (Abb. 3).

Es können auch Materialverbunde als Substrat oder Belag eingesetzt werden, sofern sie als flächige Gebilde vorliegen. Solche Materialverbunde können getrennt (kontinuierlich oder diskontinuierlich) hergestellt worden sein oder auch in einem Arbeitsgang kontinuierlich erzeugt werden.

Erfindungsgemäß verwendbare Funktionsmaterialien sind z.B. ionenleitende Materialien, elektronenleitende Materialien und katalytisch aktive Materialien. Ebenfalls können Hydrophobierungsmittel, Katalysatorträger, Stützstrukturen, flächige

Träger, Klebmaterialien oder Dichtungsmaterialien sowie weitere ähnliche Funktionsmaterialien in den Materialverbunden enthalten sein.

Als elektronenleitende Materialien werden für die beanspruchten Materialverbunde Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation, bevorzugt als Graphit, Ruß, Aktivkohle, Vulkanruß, karbonisierte oder graphitierte Pulver, Granulat, Papiere, Fasern, Vliese, Filze, Gewebe und Verbundstrukturen oder Metalle, bevorzugt Edelstahl, Nickel und Titan, bevorzugt als Pulver, Granulat, Papiere, Fasern, Vliese, Gewebe, Sinterplatten oder Kombinationen derselben eingesetzt.

Gegebenenfalls werden die elektronenleitenden Materialien oder die Materialverbunde, die elektronenleitende Materialien enthalten, einer Konditionierung unterworfen. Eine solche Konditionierung kann dazu dienen, den Kontakt zwischen elektronenleitenden Partikeln oder Strukturen zu verbessern und dadurch den elektrischen Widerstand zu senken, die Durchlässigkeit für Gase oder Wasser zu erhöhen oder die Anbindung an katalytisch aktive Materialien oder ionenleitende Materialien zu optimieren. Ein solcher Konditionierungsschritt kann u.a. Pressen, Tempern, Wässern, Quellen und Trocknen umfassen.

Elektronenleitende Materialien werden oft als poröse Flächengebilde oder dünne Schichten für gasdurchlässige Gebilde in Materialverbunden eingesetzt. Bevorzugt verwendet werden zum Beispiel Flächengebilde, die eine elektrische Leitfähigkeit $> 0,01 \Omega\text{m}$ aufweisen und eine Porosität von 10% bis 90% besitzen, die einen ausreichenden diffusiven Gastransport in elektrochemischen Anwendungen zuläßt.

Elektronenleitende Materialien werden oft auch als Pulver oder Granulate eingesetzt, sofern sie im Materialverbund elektrische Leitfähigkeit und gute Gasdiffusionseigenschaften aufweisen. Elektronenleitende Materialien können u.a. als fluide Zubereitungen (z.B. als Dispersionen) eingesetzt werden. Elektronenleitende

Materialien können mit einer leitfähigen Schutzschicht (z.B. aus Gold) überzogen sein.

Katalytisch aktive Materialien sind z.B. Stoffe, die (direkt oder nach chemischer Umwandlung) die Fähigkeit zur Katalyse elektrochemischer Reaktionen aufweisen. Auch ein Material, das selbst noch nicht katalytisch wirkt, aber nach chemischer Umsetzung (z.B. Reduktion) als Katalysator fungiert, ist ein katalytisch aktives Material. Bevorzugte katalytisch aktive Materialien sind solche, die nach einer geeigneten Konditionierung die Reaktionen $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ und/oder $2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$ und/oder $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ und/oder $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ katalysieren. Solche katalytisch aktiven Materialien enthalten oft Elemente der 1., 2. und 8. Nebengruppe des Periodensystems sowie Elemente anderer Gruppen, insbesondere Pt, Ir, Cu, Ag, Au, Ru, Ni, Zn, Rh, Sn, Re, Ti, W, und Mo.

Katalytisch aktive Materialien für Materialverbunde können geträgerte und ungeträgerte Katalysatoren, kolloidale Systeme sowie Katalysatorvorprodukte enthalten. Katalytisch aktive Materialien können Metalle, Oxide, Legierungen oder Mischoxide sowie Säuren, Salze oder Komplexe enthalten.

Es kann notwendig sein, katalytisch aktive Materialien sowie Materialverbunde, die katalytisch aktive Materialien enthalten, einer Konditionierung zu unterwerfen. Eine solche Konditionierung kann z.B. dazu dienen, Oxidationsstufen zu ändern, den Katalysator zu fällen, ihn in seine aktive Form zu überführen, von Oberflächenbelägen und potentiellen Giften zu befreien, die Zugänglichkeit oder Aktivität des Katalysators zu steigern oder die Anbindung an elektronenleitende oder ionenleitende Materialien zu optimieren. Ein solcher Konditionierungsschritt kann u.a. Reduktion, Oxidation, chemische oder elektrochemische Abscheidung, Tempern, Wässern oder Trocknen umfassen.

Materialverbunde, die katalytisch aktives Material, das auf Elementen der achten

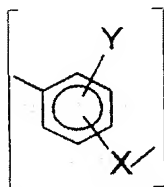
Nebengruppe basiert, enthalten, weisen oft eine Konzentration des Katalysators auf, die 0,01 bis 4,0 mg Element der 8. Nebengruppe pro cm^2 Beschichtungsfläche entspricht. Hierbei ist die Obergrenze der Belegung mit katalytisch aktivem Material durch den Materialpreis gegeben, die Untergrenze wird durch die katalytische Aktivität festgelegt. Aufgrund des oft hohen Preises von Katalysatoren ist eine örtlich gezielte Einbringung des katalytisch aktiven Materials in einem Materialverbund vorteilhaft, bei der eine enge Anbindung von einem hohen Prozentsatz des katalytisch aktiven Materials an elektronenleitendes und ionenleitendes Material gewährleistet ist. Daher enthalten Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten, oft auch ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material.

Katalytisch aktive Materialien können u.a. als fluide Zubereitungen (z.B. Dispersionen, Lösungen) eingesetzt werden.

Ionenleitende Materialien sind Stoffe, die allein oder in Anwesenheit von Wasser, einem wäßrigen Elektrolyten, einer Säure oder einer Lauge, die Fähigkeit zum Transport von Ionen aufweisen. Auch ein Material, das allein keinen oder nur geringen Ionentransport zuläßt, aber nach Quellen in Wasser oder einem anderen geeigneten Stoff, z.B. H_3PO_4 oder H_2SO_4 , zu Ionentransport befähigt ist, ist somit ein ionenleitendes Material. Das gleiche gilt für ein Material, das in einer Salzform vorliegt und erst nach der Überführung in eine Säureform relevante Leitfähigkeiten für spezifische Ionen zeigt.

Ionenleitende Materialien, die unter anderem für den Aufbau der gasdichten, ionenleitenden Schicht geeignet sind, enthalten zum Beispiel Polymere, die ionisch dissoziierbare Gruppen aufweisen. Ionenleitende Materialien enthalten bevorzugt Polymere, die dissoziierbare saure Gruppen aufweisen, entweder kovalent gebundene funktionelle Gruppen wie $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{MM}'$, $-\text{COOM}$ u.a. ($\text{M}, \text{M}' = \text{H}, \text{NH}_4, \text{Metalle}$, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle) oder Säuren als Quellungsmittel wie H_3PO_4 oder H_2SO_4 .

Bevorzugt enthalten ionenleitende Materialien Polyarylene, mit funktionellen Gruppen wie $-\text{SO}_3\text{H}$ (siehe Formel (I)). Besonders bevorzugte Polyarylene weisen als Hauptkette ein Polyetherketon, ein Polyethersulfon oder ein Polyarylensulfid auf. Ebenfalls bevorzugt werden perfluorierte Polymere mit sulfonsäuregruppenhaltigen Seitenketten eingesetzt. Ebenfalls bevorzugt sind Polybenzimidazole (PBI), die dissoziierbare saure Gruppen enthalten (z.B. PBI gequollen mit H_3PO_4). Ionleitende Materialien enthalten ebenfalls bevorzugt Polymermischungen, die mindestens eines der oben genannten Polymere enthalten.



X = (in beliebiger Reihenfolge)

O, CO, SO_2 , SO, S, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{O}(\text{CO})$, $\text{NH}(\text{CO})$,

Y = (in beliebiger Reihenfolge)

H, SO_3M , $\text{PO}_3\text{MM}'$, COOM ,

M, M' = H, NH_4 , Metalle, ...

(I)

Es kann notwendig sein, ionenleitende Materialien sowie Filme oder Materialverbunde, die ionenleitende Materialien enthalten, einer Konditionierung zu unterwerfen. Eine solche Konditionierung kann dazu dienen, gezielt bevorzugte Wasser-, Elektrolyt-, Ionen-, Lösemittel- oder Quellungsmittelgehalte einzustellen oder die Anbindung an katalytisch aktive Materialien oder elektronenleitende Materialien

zu optimieren.

Einen solchen Konditionierungsschritt kann der Eintrag oder die Entfernung von Hilfsstoffen (zum Beispiel Wasser, Lösemittel, Quellungsmittel) darstellen, beispielsweise (A) durch Wasserdampfbehandlung, durch Aufsprühen geeigneter Fluide, durch Rakeln oder Schlitzdüsenauftrag geeigneter Fluide oder durch Tauchen in ein geeignetes Konditionierungsbad oder (B) durch Trocknen oder durch extraktiven Austausch (zum Beispiel gekoppelt mit Phaseninversion). Der Konditionierungsschritt kann ebenfalls eine thermische Behandlung, z.B. Heizen in Konvektionskammern, Bestrahlung mit IR- oder MW-Strahlung oder Tauchen in ein Bad, umfassen.

Eine Konditionierung kann ebenfalls dazu dienen, ionenleitende Materialien von einer Salzform in die Säureform zu überführen oder umgekehrt von der Säure- in eine Salzform. Ein solcher Konditionierungsschritt beinhaltet bevorzugterweise das Tauchen in säure-, laugen- oder salzhaltige Lösungen. Die in diesem und im vorhergehenden Absatz beschriebenen Konditionierungsschritte können einzeln oder in Kombination miteinander erfolgen.

Ionenleitende Materialien können u.a. als fluide Zubereitungen (Pasten, Lösungen oder Dispersionen oder Aerosole basierend auf Lösungen oder Dispersionen) eingesetzt werden. Geeignete Hilfsmittel können hierbei Wasser und aprotisch dipolare Lösemittel (z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylsulfoxid (DMSO)) oder Säuren (z.B. Schwefelsäure) sein.

Als Hydrophobierungsmaterialien werden zum Beispiel fluorhaltige Polymere (z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), CTFE) oder Silikone eingesetzt. Hydrophobisierungsmaterialien können als Fluide (z.B. Dispersionen) eingesetzt

werden.

Katalytisch aktive Materialien können u.a. Katalysatorträger enthalten. Katalysatorträger weisen oft neben einer hohen spezifischen Oberfläche eine hohe Porosität mit definierter Porengrößenverteilung auf. Um eine gute Anbindung des katalytisch aktiven Materials an ionenleitendes Material und elektronenleitendes Material zu gewährleisten, werden als Katalysatorträger bevorzugt poröse Carbonpartikel (z.B. Aktivkohle oder Vulcanruß, z.B. [®]XC-72 und [®]XC-72R der Firma E-TEK) eingesetzt. Diese können u.U. auch ionenleitendes Material enthalten.

Als Stützstrukturen werden Gewebe oder Vliese von Polymeren eingesetzt. Bevorzugt werden Monofilgewebe aus Hochleistungspolymeren, wie z.B. Polyarylenen, eingesetzt. Aber auch Vliese oder mikroporöse Membrane aus anderen Polymermaterialien, wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) sind oft geeignet.

Als Trägerstrukturen werden Filme, Gewebe oder Vliese von Polymeren eingesetzt. Ebenfalls als Trägerstrukturen werden Folien, Gewebe oder Vliese aus Kohlenstoff oder Metallen eingesetzt. Bevorzugt werden Filme aus PET oder Polyamid (z.B. Mylar[®]), Monofilgewebe aus PET oder Hochleistungspolymeren (z.B. Polyetheretherketon (PEEK)) eingesetzt. Ebenfalls bevorzugt werden Folien aus Aluminium oder Edelstahl oder dünnmaschige Gewebe aus Edelstahl eingesetzt.

Klebmaterialien enthalten oft Lösungsmittel und/oder Quellungsmittel für ionenleitende Materialien. Klebemittel können gegebenenfalls als Flüssigkeit oder in Dampfform eingesetzt werden. Ebenfalls enthalten Klebemittel oft ionenleitende Materialien. Klebemittel können als fluide Zubereitungen, das heißt als Pasten, Lösungen und Dispersionen sowie als Aerosole von Lösungen oder Dispersionen, eingesetzt werden.

Als Dichtungsmaterialien werden oft hydrophobe Polymere eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei fluorierte Polymere, wie z.B. PTFE, und auch vernetzte oder vernetzbare thermoplastische Polymere, wie z.B. Polysiloxane oder Polyurethane. Dichtungsmaterialien können als flächige Gebilde (z.B. Stanzlinge), Fluide (z.B. Lösungen, Pasten oder Dispersionen) oder in Substanz eingesetzt werden.

Als Hilfsmittel werden in dieser Anmeldung Stoffe verstanden, die als Lösemittel, Dispergiermittel, Quellungsmittel, Weichmacher, Nichtlösemittel, Trennmittel u.ä. während des Herstellungsverfahrens Verwendung finden. Im allgemeinen werden sie nur zeitweilig d.h. zur Formgebung, zur Einstellung physikalischer Eigenschaften oder zur Erzielung eines geeigneten Verbundes eingesetzt. Hilfsmittel können im resultierenden Materialverbund verbleiben (z.B. Wasser) oder vollständig, bzw. nahezu vollständig entfernt werden (z.B. Fällungsmittel).

Eine Reihe von Herstellungsverfahren sind geeignet, Materialverbunde mit gleichmäßiger Fertigungsqualität kontinuierlich herzustellen. Hierbei wird ein Substrat kontinuierlich gefördert und mit einem Belag versehen.

Das Substrat wird bevorzugt als flächiges ausgedehntes Gebilde eingesetzt, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 5 μm bis 5 mm, insbesondere 10 μm bis 1 mm, einer Breite im Bereich von 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, und einer Länge von deutlich mehr als 300 cm.

Als Substrate für kontinuierliche Verfahren sind flächige ausgedehnte Gebilde (Abb.4 (a)) oder flächige ausgedehnte Gebilde, z.B. als Träger, geeignet, auf denen flächige endliche Gebilde angeordnet sind (Abb. 4 (b)).

So können auf einem flächigen ausgedehnten Träger zum Beispiel in regelmäßiger Anordnung flächige endliche Stücke, die elektronenleitendes Material enthalten,

aufgebracht sein.

Die flächigen endlichen Gebilde weisen eine Dicke von 5 μm bis 5 mm auf, bevorzugt von 10 μm bis 1 mm, ihre Breite beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, ihre Länge beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm. Der flächige ausgedehnte Träger weist eine Dicke von 5 μm bis 5 mm auf, bevorzugt von 10 μm bis 1 mm auf, seine Breite beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, seine Länge beträgt deutlich mehr als 300 cm.

Das Produkt kann als flächiger ausgedehnter Materialverbund entnommen werden, einem weiteren kontinuierlichen Beschichtungsverfahren zugeführt werden oder nach einem Zerteilungsprozeß, z.B. Stanzen oder Schneiden, als eine Vielzahl flächiger endlicher Materialverbunde anfallen.

Der Belag kann als flächiges Gebilde kontinuierlich zugeführt und mit dem Substrat verbunden werden.

Der Belag wird zum Beispiel als flächiges ausgedehntes Gebilde eingesetzt, d.h. seine Dicke beträgt 5 μm bis 5 mm, bevorzugt 10 μm bis 1 mm, seine Breite beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, seine Länge beträgt deutlich mehr als 100 cm.

Ferner kann der Belag als flächiges ausgedehntes Gebilde, auf dem flächige endliche Gebilde aus Funktionsmaterialien angeordnet sind, eingesetzt werden. Die flächigen endlichen Gebilde weisen in diesem Fall vorzugsweise eine Dicke von 5 μm bis 5 mm auf, insbesondere von 10 μm bis 1 mm, ihre Breite beträgt 5 cm bis 100 cm, bevorzugt 10 cm bis 60 cm, ihre Länge beträgt 5 cm bis 100 cm, bevorzugt 10 cm bis 60 cm. Der flächige ausgedehnte Träger weist eine Dicke von 5 μm bis 5 mm auf, bevorzugt von 10 μm bis 1 mm auf, seine Breite beträgt 5 cm bis 100 cm, bevorzugt 10 cm bis 60 cm, seine Länge beträgt deutlich mehr als 100 cm.

Wird der Belag als flächiges Gebilde zugeführt, so kann es mit dem flächigen Substrat

unter Einfluß von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur und/oder Klebemittel laminiert, geklebt oder sonstwie geeignet verbunden werden. Enthält der Belag und das Substrat flächige endliche Gebilde, so werden die beiden zum Beispiel positionsgenau zusammengeführt.

Der Belag kann als fluide oder pulverige Zubereitung oder kontinuierlich zugeführt und mit dem Substrat verbunden werden. Die Zubereitung kann dabei zu 100% aus Funktionsmaterial bestehen oder dieses zwischen 1% und 99% enthalten. Als Fluid gelten flüssige, niederviskose und flüssige, viskose und flüssige bzw. pastöse, hochviskose Zubereitungsformen (Lösungen und Dispersionen) sowie gegebenenfalls Sprühtröpfchen bzw. Aerosole (von Lösungen und Dispersionen) als auch gegebenenfalls Gase bzw. Dämpfe.

Der Belag wird zum Beispiel als Lösung oder Dispersion eingesetzt. Eine niederviskose Lösung oder Dispersion wird zum Beispiel durch Naßbeschichten, wie z.B. Sprühen, aufgetragen. Eine viskose Lösung oder Dispersion wird zum Beispiel durch Naßbeschichten, wie z.B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, aufgetragen. Es können Abdeckungen oder Masken zum Einsatz kommen, damit die fluide Zubereitung nur in ausgewählten Bereichen des Substrats aufgetragen wird.

Der Belag wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Ein solches Fluid wird zum Beispiel durch Drucktechniken wie Hoch-, Tief-, Flach- oder Siebdruck aufgetragen. Es können geformte Druckwerkzeuge oder Abdeckungen oder Masken zum Einsatz kommen, damit die fluide Zubereitung nur in ausgewählten Bereichen des Substrats aufgedruckt wird.

Der Belag wird zum Beispiel als Feststoffpulver eingesetzt und auf ein Flüssigkeit-benetztes oder gequollenes Substrat durch Besanden aufgebracht. Es können Abdeckungen oder Masken zum Einsatz kommen, damit die pulverige Zubereitung nur

in ausgewählten Bereichen des Substrats aufgebracht wird.

Wird der Belag als Fluid oder Pulver zugeführt, so kann er mit dem flächigen Substrat unter Einfluß von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur geeignet verbunden werden.

Ein Substrat kann einseitig oder beidseitig mit einem Belag beschichtet werden. Abbildung 5 zeigt schematisch Möglichkeiten des Auftrags. So kann bei dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Beschichtungsverfahren die Beschichtung auf drei verschiedenen Wegen erfolgen (Abb.5):

- a) einseitige Beschichtung des Substrats mit Belag,
- b) zweiseitige zweistufige Beschichtung
(evtl. mit zwischengeschalteten Konditionierungsschritten),
- c) zweiseitige einstufige Beschichtung.

Unter anderen können folgende Techniken im Zusammenhang mit den aufgeführten Funktionsmaterialien zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden eingesetzt werden:

Katalytisch aktives Material kann in fluiden oder pulverigen Zubereitungen aufgetragen werden oder als Bestandteil eines Materialverbundes als flächiges Gebilde geführt werden. Zubereitungen können katalytisch aktives Material als geträgerte Katalysatoren, ungeträgerte Katalysatoren, Katalysatorvorprodukte oder Mischungen hiervon enthalten. Katalytisch aktives Material kann u.a.

durch Sputtern, Chemical Vapour Deposition, Physical Vapour Deposition oder Plasmaabscheidung u.ä. von Metall,

durch Naßbeschichtung, wie z.B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag von fluiden Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten,

durch Naßbeschichtung, wie z.B. Sprühen, von fluiden Zubereitungen, die

katalytisch aktives Material enthalten,

durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit fluiden Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten,

durch chemische Abscheidung oder Fällung aus Lösungen, die katalytisch aktives Material enthalten,

durch elektrochemische Abscheidung aus Lösungen, die katalytisch aktives Material enthalten,

durch Besanden mit pulverförmigen Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten, oder

durch Laminieren eines flächigen Gebildes, das katalytisch aktives Material enthält,

evtl. unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur und/oder eines Klebemittels auf Oberflächen oder in poröse Strukturen eines Substrats in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können Hilfsmittel verwendet werden, die u.a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

Katalytisch aktives Material kann in flächigen Gebilden (Substrat oder Belag) enthalten sein und kontinuierlich geführt werden. Das flächige Gebilde ist bevorzugt selbst ein Materialverbund und kann flächig ausgedehnt oder flächig endlich sein; es kann geträgert oder ungeträgert sein. Das flächige Gebilde kann eine Stützstruktur enthalten. Die Mikrostruktur des flächigen Gebildes trägt der Tatsache Rechnung, daß das katalytisch aktive Material gegebenenfalls einen innigen Kontakt mit ionenleitendem und elektronenleitendem Material aufweisen soll, sowie gegebenenfalls An- und Abtransport von Reaktanden in einer elektrochemischen Zelle zuläßt.

Ionenleitendes Material kann in fluiden oder pulverigen Zubereitungen aufgetragen werden oder als flächiges Gebilde geführt werden. Ionenleitendes Material kann u.a. durch Naßbeschichtung, wie z.B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von fluiden

Zubereitungen, die ionenleitendes Material enthalten,
durch Naßbeschichtung, wie z.B. Sprühen, von fluiden Zubereitungen, die ionenleitendes Material enthalten,
durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit Zubereitungen, die ionenleitendes Material enthalten,
durch Laminieren eines flächigen Gebildes, das ionenleitendes Material enthält, evtl. unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur und/oder eines Klebemittels oder durch Extrusion von schmelzbarem ionenleitenden Material auf Oberflächen oder in poröse Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die u.a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

Ionenleitendes Material kann in flächigen Gebilden (Substrat oder Belag) enthalten sein und kontinuierlich geführt werden. Das flächige Gebilde kann flächig ausgedehnt oder flächig endlich sein; es kann geträgert oder ungeträgert sein. Das flächige Gebilde kann eine Stützstruktur enthalten, die bevorzugt mittig im ionenleitenden Material eingebracht ist. Die Mikrostruktur des flächigen Gebildes, sofern es im Materialverbund als Schicht III fungieren soll, trägt der Tatsache Rechnung, daß die Schicht III einen hohen Diffusionswiderstand für Gase aufweisen soll, also weitgehend gasdicht sein soll.

Elektronenleitendes Material kann in fluiden oder pulverigen Zubereitungen aufgetragen werden oder als flächiges Gebilde geführt werden. Elektronenleitendes Material kann u.a.

durch Naßbeschichtung, wie z.B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von Dispersionen, die elektronenleitendes Material enthalten,
durch Naßbeschichtung, wie z.B. Sprühen, von Dispersionen, die elektronenleitendes Material enthalten,

durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit fluiden Zubereitungen, die elektronenleitendes Material enthalten, oder durch Laminieren eines flächigen Gebildes, das elektronenleitendes Material enthält,

evtl. unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur und/oder eines Klebemittels auf Oberflächen oder in poröse Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die u.a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

Elektronenleitendes Material kann in flächigen Gebilden (Substrat oder Belag) enthalten sein und kontinuierlich geführt werden. Das flächige Gebilde kann flächig ausgedehnt oder flächig endlich sein; es kann geträgert oder ungeträgert sein. Die Mikrostruktur der flächigen Gebilde, sofern sie im Materialverbund als Schicht I oder V fungieren soll, trägt der Tatsache Rechnung, daß die Schichten I und V einen niedrigen Transportwiderstand für Gase aufweisen sollen, also gasdurchlässig sein sollen.

Hydrophobierungsmaterial kann z.B. in fluiden Zubereitungen aufgetragen werden. Hydrophobierungsmaterial kann u.a.

durch Naßbeschichtung, wie z.B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von Fluiden, die hydrophobierendes Material enthalten,

durch Naßbeschichtung, wie z.B. Sprühen, von Fluiden, die hydrophobierendes Material enthalten, oder

durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit Zubereitungen, die hydrophobierendes Material enthalten,

auf Oberflächen oder in poröse Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die u.a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden

können.

Hydrophobierungsmaterial kann in einem Materialverbund an verschiedenen Stellen enthalten sein. Abbildung 6 zeigt am Beispiel einer Membran-Elektroden-Einheit verschiedene Flächen, die Hydrophobierungsmittel enthalten können. So kann Hydrophobierungsmittel (H) in den Schichten I, II, III, IV, V oder in den Oberflächen solcher Schichten enthalten sein, bzw. die Schichten partiell durchdringen (H_I außen auf Schicht I, $H_{I/II}$ zwischen Schicht I und II, $H_{II/III}$ zwischen Schicht II und III, $H_{III/IV}$ zwischen Schicht III und IV, $H_{IV/V}$ zwischen Schicht IV und V, H_V außen auf Schicht V).

Stützstrukturen werden evtl. in flächigen Gebilden, die ionenleitendes oder elektronenleitendes Material enthalten, verwendet. Stützstrukturen können mit ionenleitenden oder elektronenleitenden Materialien nach den oben genannten Techniken verbunden werden.

Trägerstrukturen werden u.a. dazu verwendet, um flächige endliche Gebilde, die z.B. elektronenleitendes Material enthalten, kontinuierlich als flächige ausgedehnte Gebilde fördern zu können. Trägerstrukturen können mit flächigen endlichen Gebilden, die z.B. elektronenleitendes Material enthalten, nach den obigen Techniken verbunden werden.

Flächige Gebilde, die Stütz- oder Trägerstrukturen enthalten, können getrennt (kontinuierlich oder diskontinuierlich) hergestellt worden sein oder auch in einem Arbeitsgang kontinuierlich erzeugt werden.

Klebmittel kann als Fluid in Kontakt mit Materialien gebracht werden. Das Klebmittel kann u.a.

durch Tauchen in Bäder, die Klebmittel enthalten, oder

durch Bedampfen mit Fluiden (z.B. Lösemittel oder Quellungsmittel)
durch Naßbeschichtung, wie z.B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von fluiden Zubereitungen, die Klebemittel enthalten,
durch Naßbeschichtung, wie z.B. Sprühen, von fluiden Zubereitungen, die Klebemittel enthalten,
durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit fluiden Zubereitungen, die Klebemittel enthalten,
mit Oberflächen oder in porösen Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise in Kontakt gebracht werden.

Als Dichtungsmaterialien werden oft hydrophobe Polymere eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei fluorierte Polymere, wie z.B. PTFE, und auch vernetzte oder vernetzbare thermoplastische Polymere, wie z.B. Polysiloxane oder Polyurethane. Dichtungsmaterialien können als Stanzlinge, Pasten, Lösungen, Dispersionen oder in Substanz eingesetzt werden.

Das Dichtungsmaterial kann als fluide Zubereitung oder als flächiges Gebilde aufgetragen werden. Das Dichtungsmaterial kann u.a.

durch Naßbeschichtung, wie z.B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von Fluiden, die Dichtungsmaterial enthalten,
durch Naßbeschichtung, wie z.B. Sprühen, von Fluiden, die Dichtungsmaterial enthalten,
durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit Zubereitungen, die Dichtungsmaterial enthalten, oder
durch Einbringen eines flächigen Gebildes, das Dichtungsmaterial enthält,
evtl. unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur und/oder eines Klebemittels auf andere Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

Flächige Gebilde können das Dichtungsmaterial in Form von endlichen flächigen Stanzlingen enthalten. Das Dichtungsmaterial kann in gezielter Form mit angrenzenden Funktionsmaterialien flächig teilweise überlappen. Dichtungsmaterial kann in einem Materialverbund an verschiedenen Stellen enthalten sein.

Abbildung 7 zeigt am Beispiel einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) verschiedene Flächen, die Dichtungsmaterial enthalten können (Schematische Darstellung einiger Flächen a) einer Membran-Elektroden-Einheit, die mit Dichtungsmaterial (D) versehen sein können; b) D_I außen auf Schicht I, D_V außen auf Schicht V; c) $D_{I/III}$ zwischen Schicht I und III, $D_{III/V}$ zwischen Schicht III und V; mögliche Positionen der Schichten II und IV sind angedeutet). Die Dichtungsschichten können mit angrenzenden Schichten flächig teilweise überlappen.

Hilfsmittel, also Lösemittel, Dispergiermittel, Quellungsmittel, Weichmacher, Nichtlösemittel, Trennmittel, können durch oben erwähnte Techniken eingebracht werden. Hilfsmittel können

- durch Trocknen (Verdampfen bzw. Vakuumverdampfen),
 - durch extraktiven Austausch (evtl. mit Phaseninversion) oder
 - durch eine Kombination aus beiden Verfahren
- aus Materialverbunden entfernt werden.

Abbildung 8 zeigt schematisch a) einen Katalysator-beschichteten Elektronenleiter und b) ein bevorzugtes Herstellungsverfahren. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdurchlässigen Schicht (I oder V), die elektronenleitendes Material enthält, und aus einer Schicht (II oder IV), die katalytisch aktives Material (in innigem Kontakt mit elektronenleitendem Material der Schicht I oder V) enthält, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein flächiges Gebilde, das elektronenleitendes Material enthält, als Substrat geführt wird und mit einem Belag einseitig beschichtet wird, der katalytisch aktives Material

enthält.

Abbildung 9 zeigt schematisch a) einen einseitig Katalysator-beschichteten Ionenleiter und b) ein bevorzugtes Herstellungsverfahren. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, und aus einer Schicht (II oder IV), die katalytisch aktives Material (in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material der Schicht III) enthält, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes Material enthält, als Substrat geführt wird und mit einem Belag einseitig beschichtet wird, der katalytisch aktives Material enthält.

Abbildung 10 zeigt schematisch a) einen beidseitig Katalysator-beschichteten Ionenleiter und b) ein bevorzugtes Herstellungsverfahren. Die Zusammensetzung der Schichten II und IV kann unterschiedlich sein. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, und aus zwei Schichten (II und IV), die jeweils katalytisch aktive Materialien enthalten, die sich jeweils in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material der Schicht III befinden, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes Material enthält, als Substrat geführt wird und beidseitig mit Belägen beschichtet wird, die jeweils katalytisch aktive Materialien enthalten.

Abbildung 11 zeigt schematisch a) ein Membran-Elektroden-Halbzeug und b-g) sechs bevorzugte Herstellungsverfahren. Werden Materialverbunde als Substrat oder Belag eingesetzt, so können diese separat oder auch in einem Arbeitsgang hergestellt werden. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, aus einer gasdurchlässigen Schicht (I oder

V), die elektronenleitendes Material enthält, und aus einer Schicht (II oder IV), die katalytisch aktives Material enthält, das sich sowohl im innigen Kontakt zu der elektronenleitenden Schicht als auch zu der ionenleitenden Schicht (III) befindet, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen Substrat und Belag als flächige Gebilde gefördert und miteinander verbunden werden; ein flächiges Gebilde enthält hierbei ionenleitendes Material, das andere elektronenleitendes Material. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Klebemittel verwendet, das katalytisch aktives Material enthält. Ebenfalls bevorzugt sind Herstellungsverfahren, bei denen auf eine flächiges Substrat, das elektronenleitendes Material enthält, als Belag ein Fluid aufgebracht wird, das ionenleitendes Material enthält. Ebenfalls bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein Substrat als flächiges Gebilde gefördert wird, das elektronenleitendes Material enthält, auf das erst ein Belag, der katalytisch aktives Material enthält, und später ein Belag, der ionenleitendes Material enthält, aufgetragen werden.

Abbildung 12 zeigt schematisch a) eine Membran-Elektroden-Einheit und b-h) sieben bevorzugte Herstellungsverfahren. Werden Materialverbunde als Substrat oder Belag eingesetzt, so können diese separat oder auch in einem Arbeitsgang hergestellt werden. Die Zusammensetzung aller Schichten kann unterschiedlich sein. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, aus zwei gasdurchlässigen Schichten (I und V), die elektronenleitende Materialien enthalten, aus zwei Schichten (II und IV), die jeweils katalytisch aktive Materialien enthalten, die sich sowohl im innigen Kontakt zu einer elektronenleitenden Schicht (I oder V) als auch zu der ionenleitenden Schicht (III) befinden, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen das Substrat und mindestens ein Belag als flächige Gebilde gefördert und

miteinander verbunden werden; ein flächiges Gebilde enthält hierbei ionenleitendes Material, mindestens ein anderes enthält elektronenleitendes Material; mindestens ein flächiges Gebilde stellt bereits selbst einen Materialverbund im Sinne der vorliegenden Anmeldung dar. Ebenfalls bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen flächige Gebilde unter Verwendung eines Klebemittels verbunden werden, das katalytisch aktives Material enthält; das mittig einzubringende flächige Gebilde enthält ionenleitendes Material, zwei weitere flächige Gebilde enthalten elektronenleitendes Material. Ebenfalls bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein Substrat als flächiges Gebilde gefördert wird, das elektronenleitendes Material enthält, auf das erst Beläge, die katalytisch aktives Material enthalten, und später Beläge, die ionenleitende Materialien enthalten, aufgetragen werden.

Bei der kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden ist unter anderem das Verfahren, mit dem der Belag auf das Substrat aufgebracht wird, qualitätsbestimmend. Bei der kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichmäßiger Fertigungsqualität sind folgende Parameter für die verschiedenen Verfahrensschritte besonders zu berücksichtigen.

So gilt beispielsweise für den Sprühvorgang, daß in Abhängigkeit von der Menge Fluid bzw. Aerosol, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, die Düsenart, die Düsengeometrie, der Abstand Düse zu Substrat, die Substratfördergeschwindigkeit, die Zusammensetzung des zu versprühenden Fluids, der wirksame Differenzdruck und andere Parameter sorgfältig ausgewählt werden müssen. Von der Zusammensetzung des zu versprühenden Fluids hängen dessen Viskosität und damit die bevorzugte Düsenart und ihre Betriebsparameter ab. Beim Aufbringen von Fluiden auf Substrate können Einstoff- oder Zweistoffdüsen verwendet werden. Geeignete Düsengeometrien sind u.a. Drallkammerdüsen, Hohlkegel- oder Vollkegeldüsen, Flachstrahldüsen, Pralldüsen und Rotationszerstäuber. Es können damit Sprühwinkel zwischen 30° und 160°,

Volumendurchsätze des Fluids von 100 ml/h bis 100 l/h und mittlere Tröpfchendurchmesser von 5 mm bis 1 mm realisiert werden. Bevorzugt werden mittlere Tröpfchendurchmesser von weniger als 100 µm. Statische Drücke vor der Düse bzw. Differenzdrücke über die Düse liegen zwischen 0,2 bar und 100 bar, bevorzugt zwischen 1 bar und 5 bar. Gut zum Zerstäuben dickflüssiger Fluide sind Rotationszerstäuber geeignet. Bei Scheibendurchmessern von 2-50 cm können Drehzahlen von 60 bis 1000 Upm realisiert werden.

So gilt beispielsweise für die Naßbeschichtung mit Schlitzdüsen, Rakeln u.ä. daß in Abhängigkeit von der Menge Druckzubereitung, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, die Beschichtungsart (z.B. Schlitzdüse, Rakel, usw.), die Substratfördergeschwindigkeit, die Zusammensetzung der Beschichtungszubereitung sowie weitere Betriebsparameter (z.B. Schlitzbreite, Temperatur, usw.) ausgewählt werden müssen. Von der Zusammensetzung der Zubereitung hängen deren Viskosität und damit die bevorzugte Naßbeschichtungsart und ihre Betriebsparameter ab. Die Zubereitung wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Statische Drücke vor der Düse bzw. Differenzdrücke über die Düse liegen zwischen 0,01 bar und 10 bar. Es werden damit Beschichtungsdicken von 1 µm bis zu 300 µm, bevorzugt von 5 µm bis 100 µm, realisiert. Als Schlitzdüsen eignen sich erfindungsgemäß Düsen die eine Breite im Bereich von 0,1 bis 5m und eine Schlitzweite im Bereich von 10 bis 1000mm aufweisen. Das Substrat wird zur Naßbeschichtung entweder in horizontaler Richtung (über oder unter der Düse) oder in vertikaler Richtung (aufsteigend oder absteigend) an der Schlitzdüse vorbeigeführt. Bei einer beidseitigen Konditionierung des Substrates kann die Aufbringung des Belags entsprechend über eine Durchführung des Substrates zwischen zweier Schlitzdüsen oder durch ein Tauchbad mit geeigneten Abstreifern erfolgen. Alternativ kann das Substrat beschichtet werden, indem es an einer Rakel vorbeigeführt wird. Die Breite der Rakel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5m bei einer Schlitzweite im Bereich von 5 bis 500 mm. Die Substratfördergeschwindigkeit liegt

hierbei zwischen 0,5 mm/s bis 10 m/s, vorzugsweise 5 mm/s bis 1 m/s.

So gilt beispielsweise für den Druckvorgang, daß in Abhängigkeit von der Menge Druckzubereitung, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, die Druckart, die Substratfördergeschwindigkeit, die Zusammensetzung der Druckzubereitung sowie weitere Betriebsparameter (z.B. Temperatur, Anpreßdruck, Anpreßzeit usw.) ausgewählt werden müssen. Von der Zusammensetzung der Druckzubereitung hängen deren Viskosität und damit die bevorzugte Druckart und ihre Betriebsparameter ab. Die Druckzubereitung wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Eine solche Zubereitung wird zum Beispiel durch Drucktechniken wie Hoch-, Flach-, Tief- oder Siebdruck aufgetragen.

Die Druckzubereitung kann z.B. mit Hilfe von Walzen örtlich unselektiv auf das Substrat übertragen werden. Die Druckzubereitung kann u.a. mit Hilfe einer Druckform örtlich selektiv auf das Substrat übertragen werden. Die Druckzubereitung wird von der Druckform auf das Substrat übertragen evtl. unter Verwendung einer zwischengeschalteten elastischen Walze oder Fläche. Bevorzugt sind Rotationsdrucktechniken, die eine kontinuierliche Bedruckung mit endlichen Belagflächen erlauben. Die Substratfördergeschwindigkeit beträgt bis zu 10 m/s, bevorzugt bis zu 0,5 m/s.

Die Druckzubereitung kann mit Hilfe von Einfärbewalzen auf erhaben liegende Flächen einer Druckform aufgetragen werden (Hochdruck). Die Druckform kann aus Metall (z.B. Edelstahl) oder Kunststoffen (z.B. Nyloprint, Fa. BASF; Dycril, Fa. DuPont) bestehen. Ebenso kann die Druckzubereitung kann mit Hilfe von Einfärbewalzen auf benetzbare Flächen einer Druckform aufgetragen werden (Flachdruck). Die Druckform kann aus Metall oder Kunststoffen bestehen.

Ferner ist es möglich, daß die Druckzubereitung mit Hilfe von Walzen und Rakeln in Vertiefungen einer Druckform eingetragen wird (Tiefdruck). Auch hier kann die

Druckform aus Metall bestehen und Vertiefungen von 3 bis 60 nm in einer Dichte von 40 bis 80 cm⁻² aufweisen.

Weitere Alternativen sind z.B., daß die Druckzubereitung mit Hilfe von Walzen auf eine Druckform aufgetragen wird (Siebdruck). Die Druckform kann aus Seide-, Kunstfaser- oder Metalledergewebe bestehen, wobei nichtdruckende Teile abgedeckt sind.

Katalytisch aktives Material kann u.U. als Metall aufgebracht werden, wobei die Metallisierung auf trockenen, physikalischen Wegen erfolgt. Man kann im Vakuum bei einem Druck von ca. 10⁻⁵ - 10⁻³ - 1 mbar Metall auf ein Substrat aufdampfen. Dabei wird feinst verteiltes Metall durch eine Hochspannungsentladung von einer Kathode oder durch ein Plasma von einer geeigneten Quelle generiert und auf dem Substrat kondensiert.

Ferner kann katalytisch aktives Material als Metall aufgebracht werden, wobei die Metallisierung über nasse, chemische Verfahren erfolgt. Diese können u.a. Fällungen und Reduktionen beinhalten. Als Reduktionsmittel kommen u.a. Formaldehyd, Glyoxal, Hydrazin, Natriumhypophosphit, Diethylaminoboran in Frage.

Eine zusätzliche Möglichkeit besteht in der Aufbringung des katalytisch aktiven Material als Niederschlag, welcher die Metalle in Form von Verbindungen, Salzen, Säuren, Basen, Komplexen enthält.

Ebenso kann das katalytisch aktive Material in Mischungen mit ionenleitenden und/oder mit elektronenleitenden Materialien oder Kombinationen mit beiden aufgebracht werden (Inktechniken).

Bei der kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden ist unter anderem das

Verfahren, wie Belag und Substrat miteinander verbunden werden, qualitätsbestimmend. Das Verbinden geschieht gegebenenfalls durch Laminieren oder durch Pressen und/oder durch Kleben.

Beim Laminieren werden Substrat und Belag in einer Anordnung von Rollen und Walzen miteinander verbunden. Besonders geeignet sind parallelisierte Walzenpaare mit einstellbarem Abstand. Das Laminieren erfolgt bei geeigneten Drucken, vorzugsweise im Bereich von 10^7 bis 10^{12} Pa, insbesondere 10^8 bis 10^{10} Pa und bei geeigneten Temperaturen, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 300°C , insbesondere 25 bis 200°C . Dabei ist zu beachten, daß der Anpreßdruck bei der Verwendung von Walzen oft stark von dem Walzenmaterial und -durchmesser abhängig ist. Der Durchmesser der erfindungsgemäß verwendeten Walzen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 2m.

Beim Pressen werden Substrat und Belag in einer Anordnung von Druckgeber und parallelisiertem Gegenstück miteinander verbunden. Pressen können diskontinuierlich oder kontinuierlich beschickt und entleert werden; im Gegensatz zum Laminieren findet während des eigentlichen Preßvorgangs findet kein Transport von Substrat und Belag statt. Das Pressen erfolgt bei geeigneten Drucken, vorzugsweise im Bereich von 10^7 bis 10^{12} Pa, insbesondere 10^8 bis 10^{10} Pa und bei geeigneten Temperaturen, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 300°C , insbesondere 25 bis 200°C .

Beim Laminieren wie beim Pressen können Substrat und/oder Belag durch geeignete Konditionierungsschritte Lösungsmittel oder Quellungsmittel enthalten und dadurch teilweise plastifiziert sein. Ebenfalls können beim Laminieren oder Pressen Klebemittel zwischen Substrat und Belag eingebracht sein.

Klebstoffe führen dazu, daß Körper durch Adhäsion und Kohäsion miteinander

verbunden werden. Fluide Klebemittel können durch verschiedene Techniken in Kontakt mit dem Substrat gebracht werden: Tauchen, Bedampfen, Naßbeschichten, Drucken. In Abhängigkeit von der Menge Klebemittel, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, müssen die Auftragart, die Substratfördergeschwindigkeit, die Zusammensetzung des Klebemittels und Betriebsparameter (Trocknungstemperatur, Trocknungszeit, Anpreßdruck, Anpreßzeit usw.) gewählt werden. Die Klebezubereitung wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Die bevorzugte Auftragetechnik hängt u.a. von der Viskosität der Zubereitung ab. Für relativ niederviskose Klebemittel sind Sprühtechniken geeignete Auftragsverfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden weist eine Reihe von Vorteilen auf: der wirtschaftliche Vorteil des beanspruchten Verfahrens spiegelt sich insbesondere in den niedrigen Fertigungskosten wider, wobei der technische Vorteil auf der anderen Seite besonders in der gleichmäßigen Fertigungsqualität der erhaltenen Materialverbunde zu sehen ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Materialverbunde eignen sich aufgrund ihrer hohen Fertigungsqualität insbesondere für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren. Ebenso ist die Verwendung der Verbunde in Elektrolytkondensatoren bevorzugt.

Patentansprüche

1. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde mit gleichmäßiger Fertigungsqualität enthaltend
 - a. mindestens eine Schicht, die ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material enthält,
 - b. mindestens eine Schicht, die eines oder mehrere weitere Funktionsmaterialien enthält, welche sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befinden, wobei die relative Schwankungsbreite mindestens einer Verbundeigenschaft $\Delta x/x$, ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauigkeit, $< 25\%$ ist.
2. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle am Leistungsmaximum eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung ΔP_0 aufweisen, die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung P_0 und bevorzugt $\Delta P_0/P_0 < 25\%$ ist.
3. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 und/oder 2 enthaltend
 - a. mindestens eine mittig angeordnete gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und mindestens zwei gasdurchlässige Schichten, die elektronenleitende Materialien enthalten, und
 - b. mindestens zwei Schichten, die als weitere Funktionsmaterialien katalytisch aktive Materialien

- enthalten, welche sich in innigem Kontakt sowohl zu einer elektronenleitenden Schicht als auch zu einer ionenleitenden Schicht befinden.
4. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend
 - a. eine gasdichte Schicht,
die ionenleitendes Material enthält, und
eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält, und
 - b. eine Schicht, die als weiteres Funktionsmaterial katalytisch aktives Material enthält, welches sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befindet.
 5. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend
 - a. eine mittig angeordnete gasdichte Schicht,
die ionenleitendes Material enthält, und
 - b. zwei Schichten,
die katalytisch aktive Materialien enthalten und sich beide in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material befinden.
 6. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend
 - a. eine gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und
 - b. eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält.
 7. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend
 - a. eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält,
und
 - b. eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält.
 8. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte, ionenleitende Schicht ein Polymer mit dissozierbaren Gruppen enthält.

9. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte, ionenleitende Schicht ein Polymer aus der Gruppe der sulfonierten Polyarylene enthält.
10. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte, ionenleitende Schicht ein Polymer mit einer Polyetherketon-, Polyethersulfon- oder Polyphenylensulfid-Hauptkette enthält.
11. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3, 4 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß die elektronenleitende Schicht Metalle oder Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation oder Mischungen hieraus enthält.
12. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdurchlässige, elektronenleitende Schicht Papiere, Fasern, Vliese, Gewebe, Pulver, Granulate, Filze oder Sinterplatten aus Metall, insbesondere Edelstahl, Nickel, Titan, oder aus Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation, insbesondere Graphit, Aktivkohle, Ruß, oder Mischungen hieraus enthält.
13. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material mindestens ein Element der 1., 2. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Pt, oder Verbindungen eines solchen Elementes enthält.
14. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material mindestens einen geträgerten Katalysator und ionenleitendes Material enthält.

15. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material einen geträgerten Katalysator enthält, dessen Träger ionenleitendes Material enthält.
16. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichbleibender Fertigungsqualität, wobei mindestens ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes oder elektronenleitendes Material enthält, kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren Gebilde oder Material kontaktiert und verbunden wird, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Schwankungsbreite der Verbundeigenschaften $\Delta x/x$, ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauigkeit, in den erhaltenen Materialverbunden $< 25\%$ ist.
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Materialverbunde, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle am Leistungsmaximum eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung ΔP_0 aufweisen, die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung P_0 und bevorzugt $\Delta P_0/P_0 < 25\%$ ist.
19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Funktionsmaterial ein elektronen- oder ionenleitendes und/oder katalytisch aktives Material ist.
20. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige, kontinuierlich geführte Gebilde ionenleitendes Material enthält.

21. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige, kontinuierlich geführte Gebilde elektronenleitendes Material enthält.
22. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Materialverbund nach den Ansprüchen 1, 2 oder 4 bis 7 als flächiges Gebilde verwendet wird.
23. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß zwei flächige ausgedehnte Gebilde kontinuierlich gefördert und miteinander verbunden werden.
24. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß drei flächige ausgedehnte Gebilde kontinuierlich gefördert und miteinander verbunden werden.
25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Materialverbunde nach den Ansprüchen 4 und/oder 7 als flächige Gebilde verwendet werden.
26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüchen 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Materialverbunde nach den Ansprüchen 4 und/oder 7 unter mittiger Einbringung eines gasdichten flächigen Gebildes, das ionenleitendes Material enthält, zu einem Verbund vereinigt werden.
27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüchen 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Materialverbunde nach den Ansprüchen 4 und/oder 7 unter mittiger Einbringung eines Materialverbundes nach Anspruch 5, zu einem Verbund vereinigt werden.

28. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein flächiges, kontinuierlich geführtes Gebilde durch Naßbeschichtung, Besprühen oder Bedrucken mit einem Fluid kontaktiert wird, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beschichtung Lösungen oder Dispersionen, die eines oder mehrere katalytisch aktive Materialien enthalten, verwendet werden.
30. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei flächige Gebilde durch Laminieren und/oder unter Verwendung eines Klebemittels zu einem Verbund vereinigt werden.
31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Klebemittel, ionenleitendes und/oder katalytisch aktives Material enthält.
32. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes Material enthält, einseitig oder beidseitig mit einer Zubereitung kontaktiert und verbunden wird, die katalytisch aktives Material enthält.
33. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächiges Gebilde, das elektronenleitendes Material enthält, durch Sputtern, Chemical Vapour Deposition, Physical Vapour Deposition oder Plasmaabscheidung mit einem weiteren Funktionsmaterial kontaktiert wird.
34. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächiges Gebilde, das elektronenleitendes Material enthält, mit einer Paste, Lösung, Dispersion oder einem Aerosol, enthaltend katalytisch aktives Material,

kontaktiert und verbunden wird.

35. Verfahren nach Anspruch 34 dadurch gekennzeichnet, daß das elektronenleitende Material Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation enthält.
36. Verfahren nach Anspruch 34 dadurch gekennzeichnet, daß das elektronenleitende Material Metall, vorzugsweise Edelstahl, Nickel, Titan, enthält.
37. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 34 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Gebilde mit einer Paste, einer Lösung, einer Dispersion oder einem Aerosol, enthaltend katalytisch aktives Material und/oder ionenleitendes Material, naßbeschichtet wird.
38. Materialverbunde erhältlich nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 37.
39. Verwendung von Materialverbunden gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 und 38 in elektrochemischen Zellen, insbesondere in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren.
40. Verwendung von Materialverbunden gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 und 38 in Elektrolytkondensatoren.

6

1 / 9

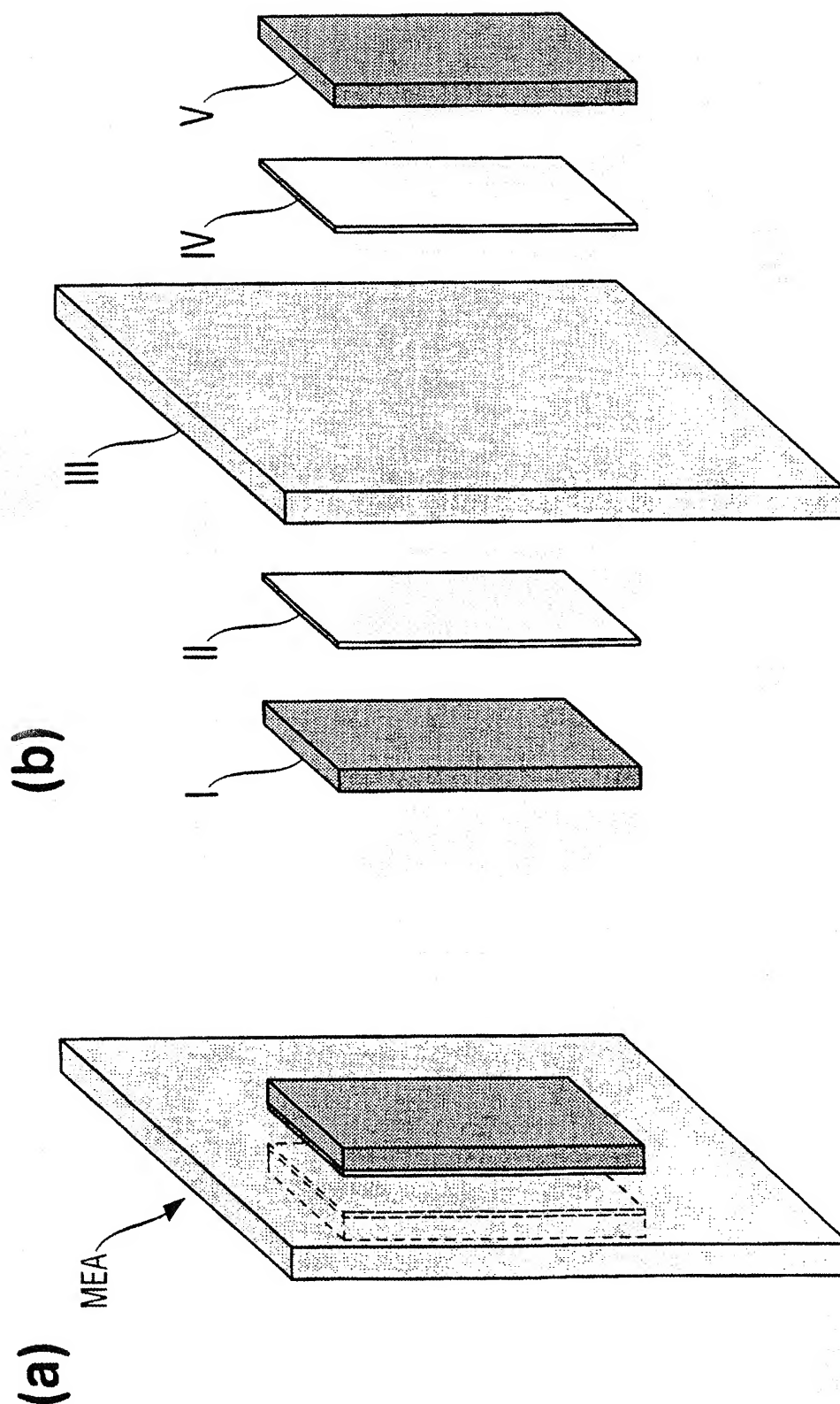
**Fig. 1**

Fig. 2

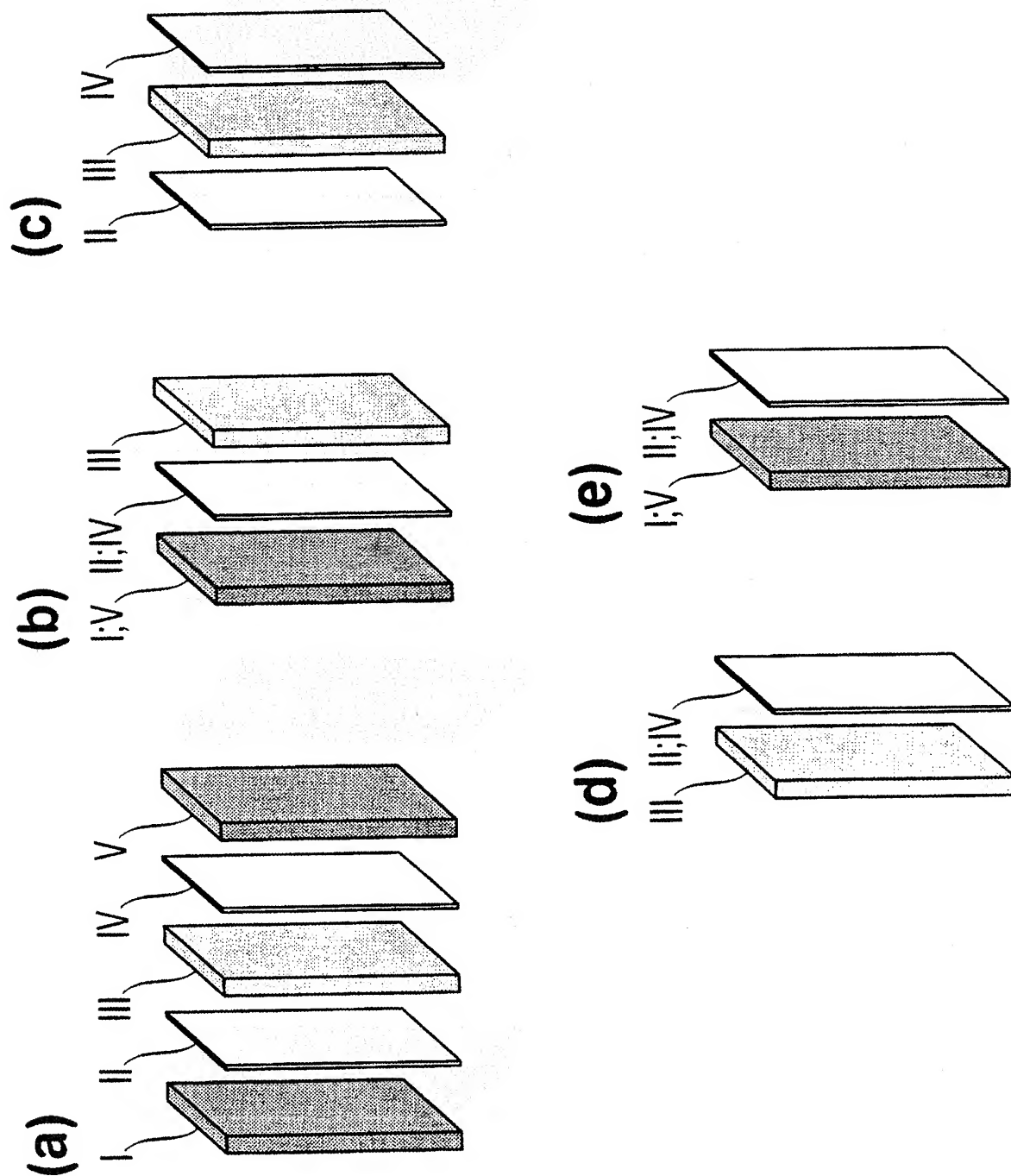


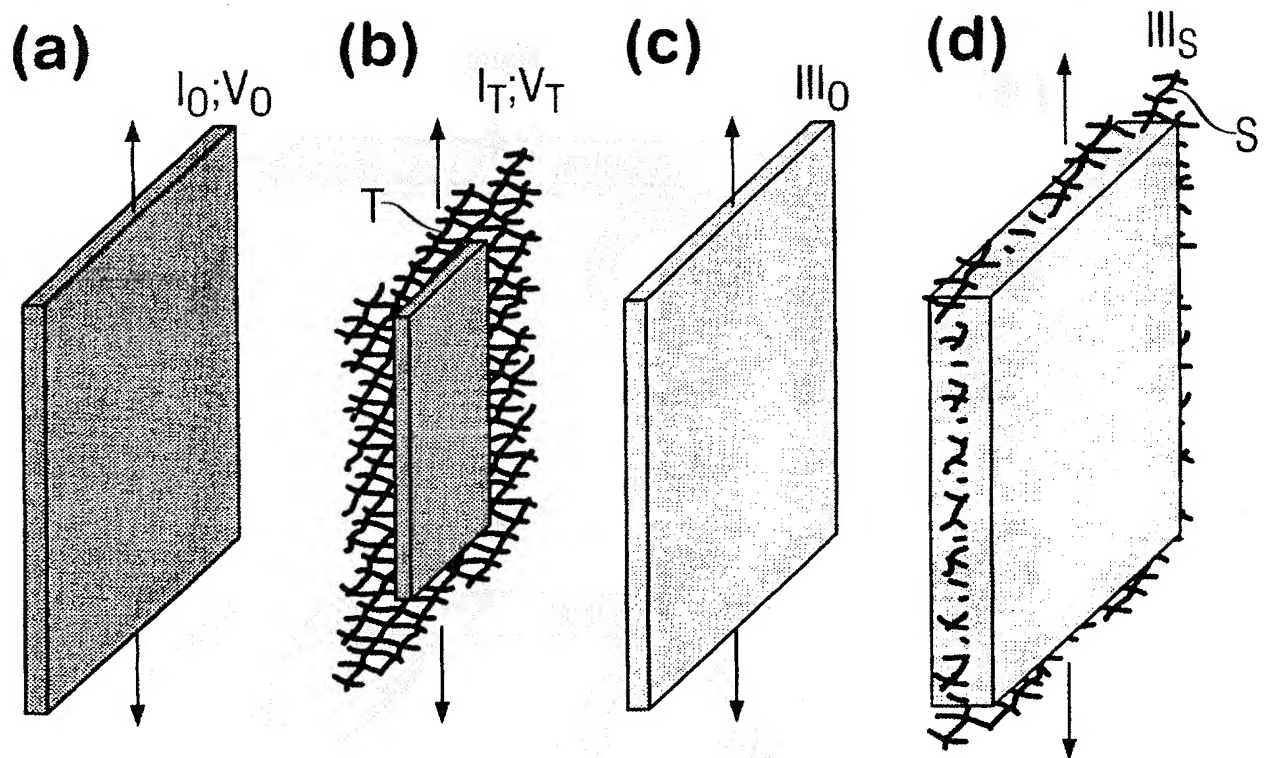
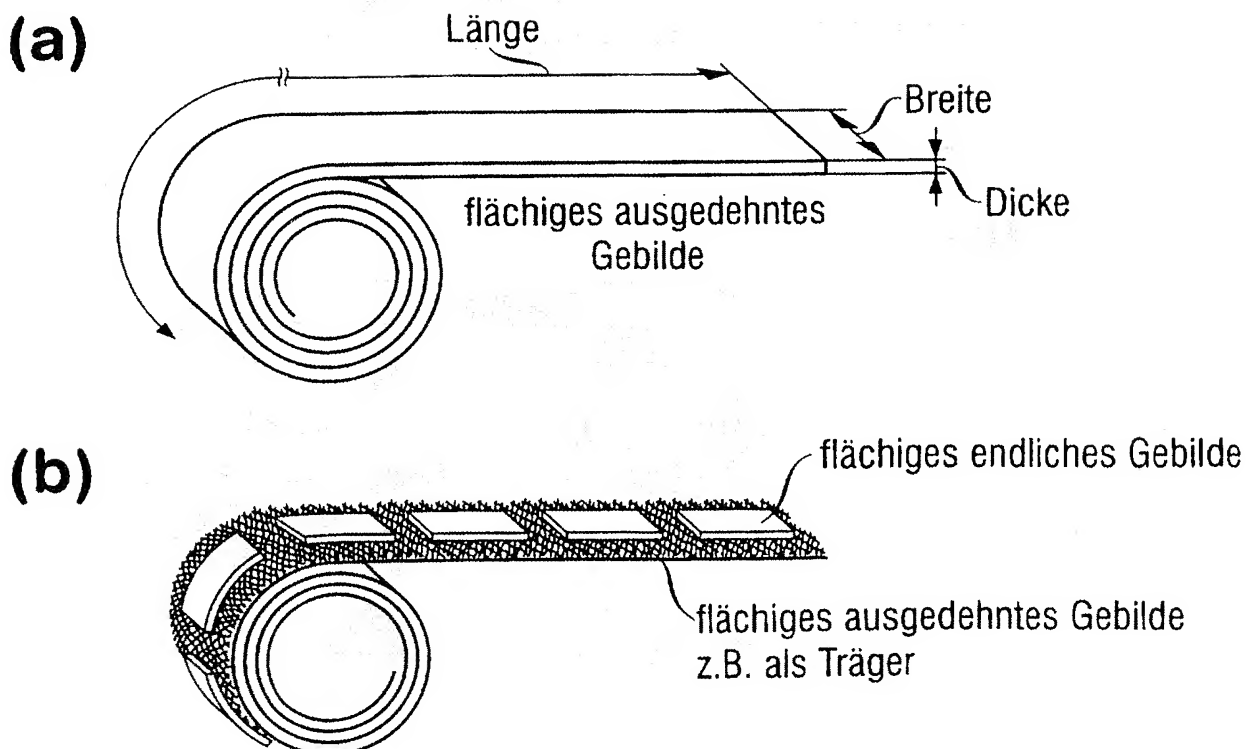
Fig. 3**Fig. 4**

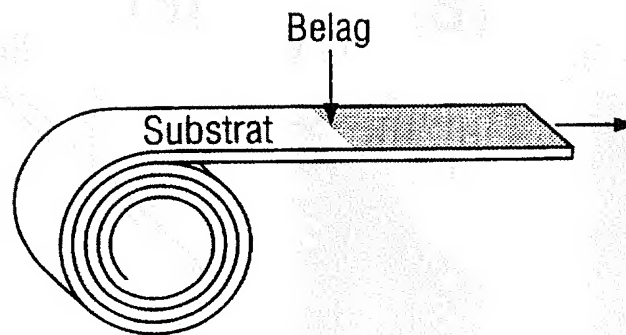
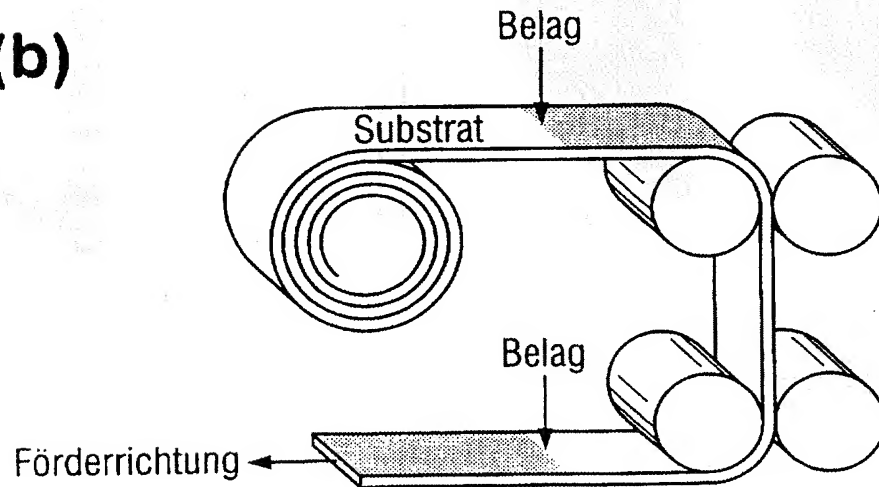
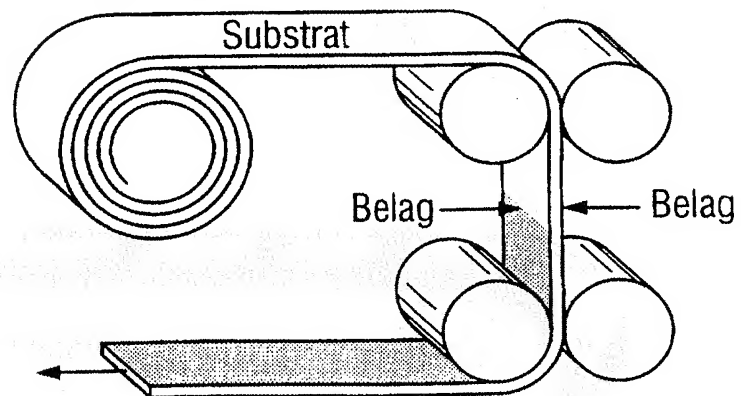
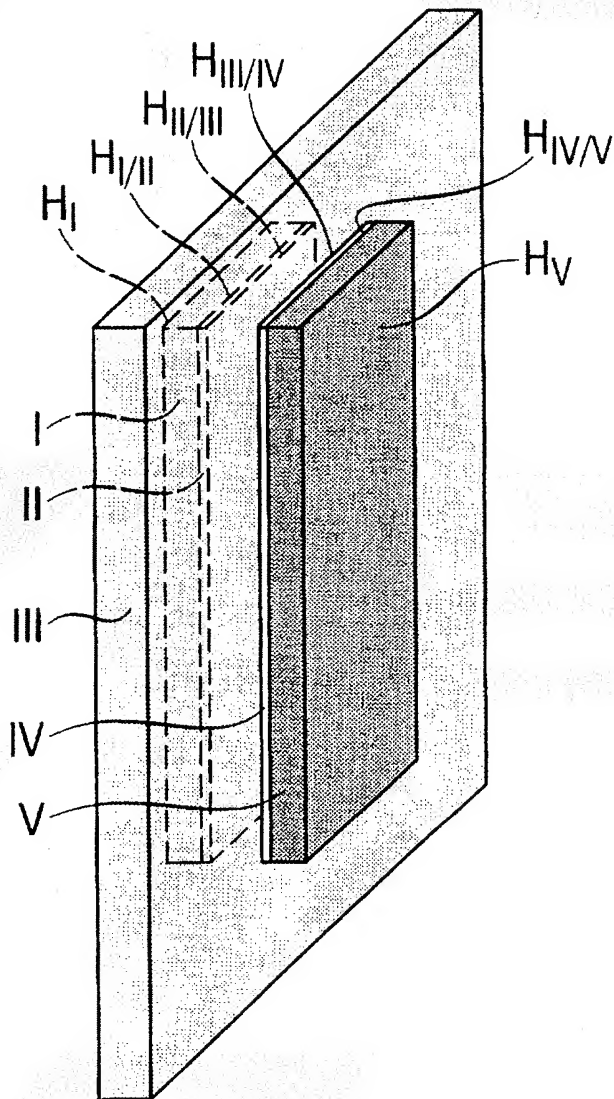
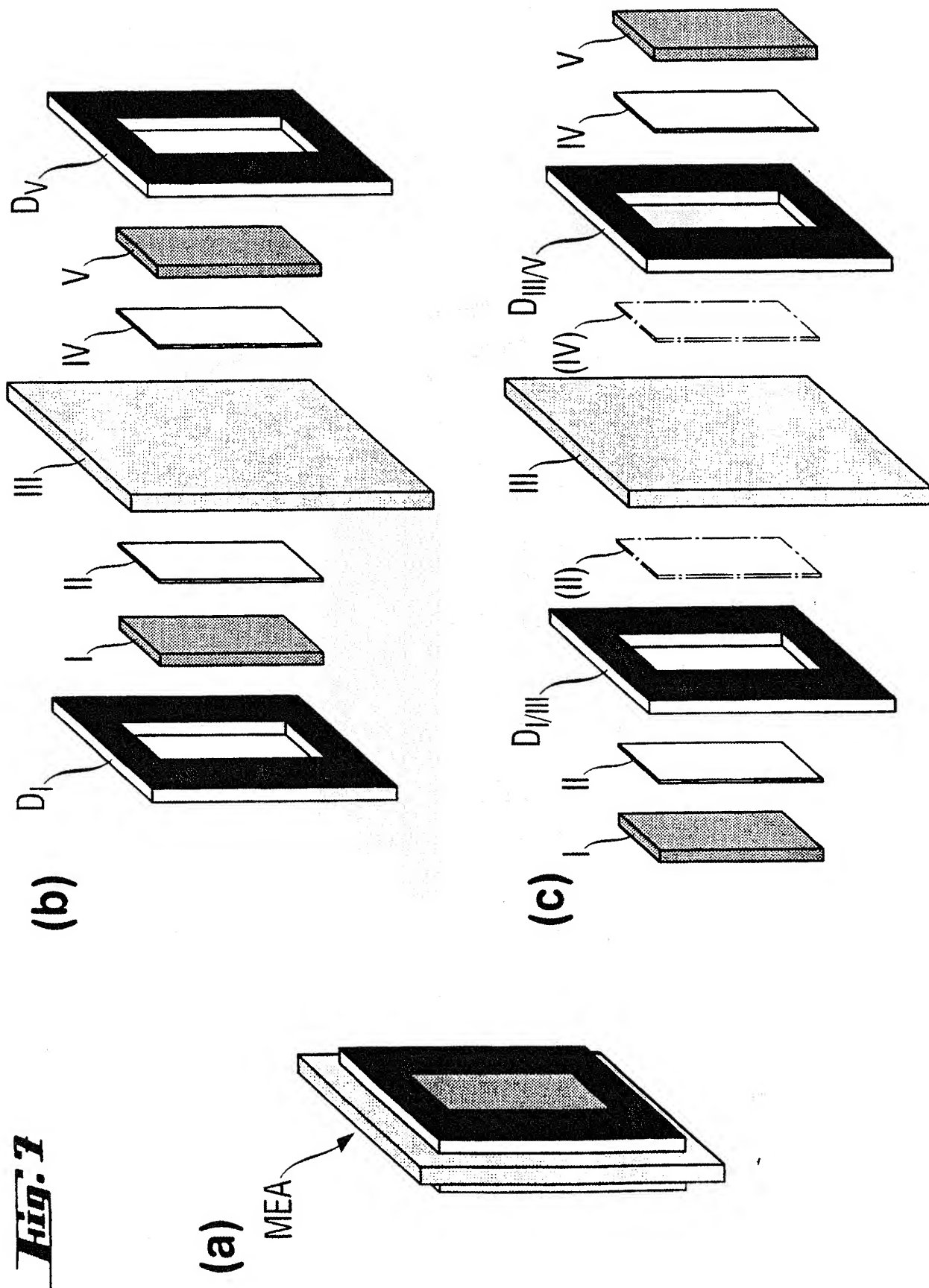
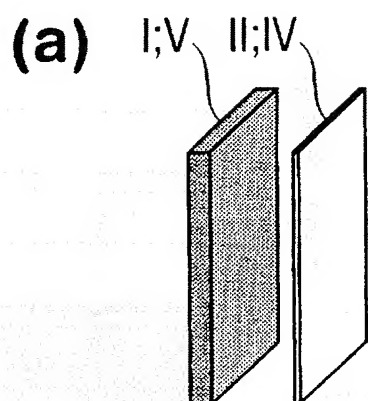
Fig. 5**(a)****(b)****(c)**

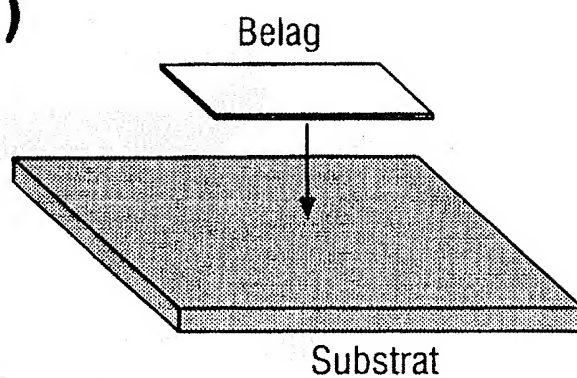
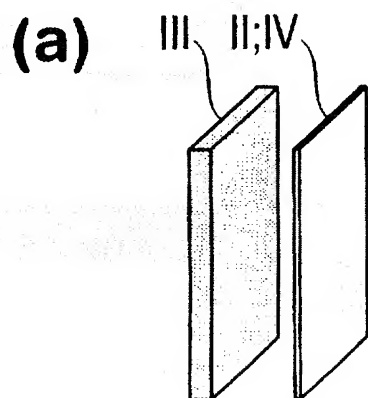
Fig. 6



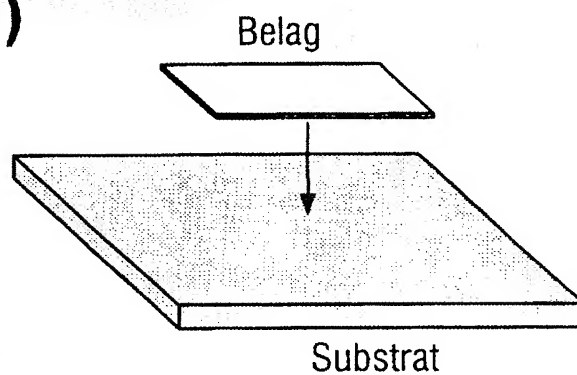
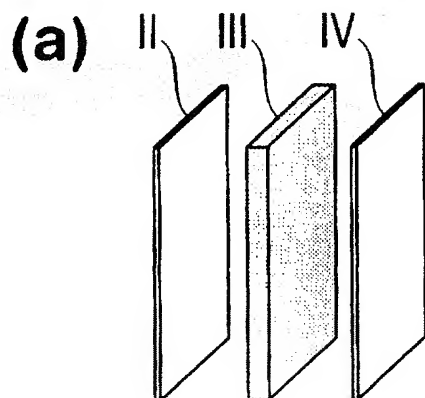
7 / 9

Fig. 8

(b)

**Fig. 9**

(b)

**Fig. 10**

(b)

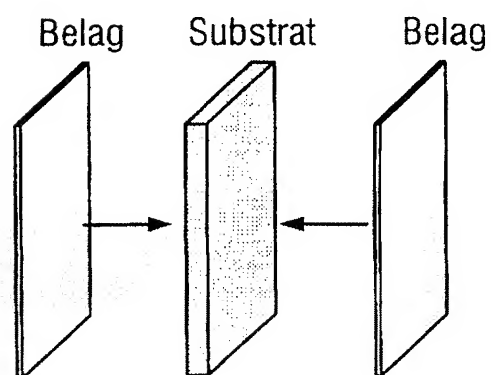
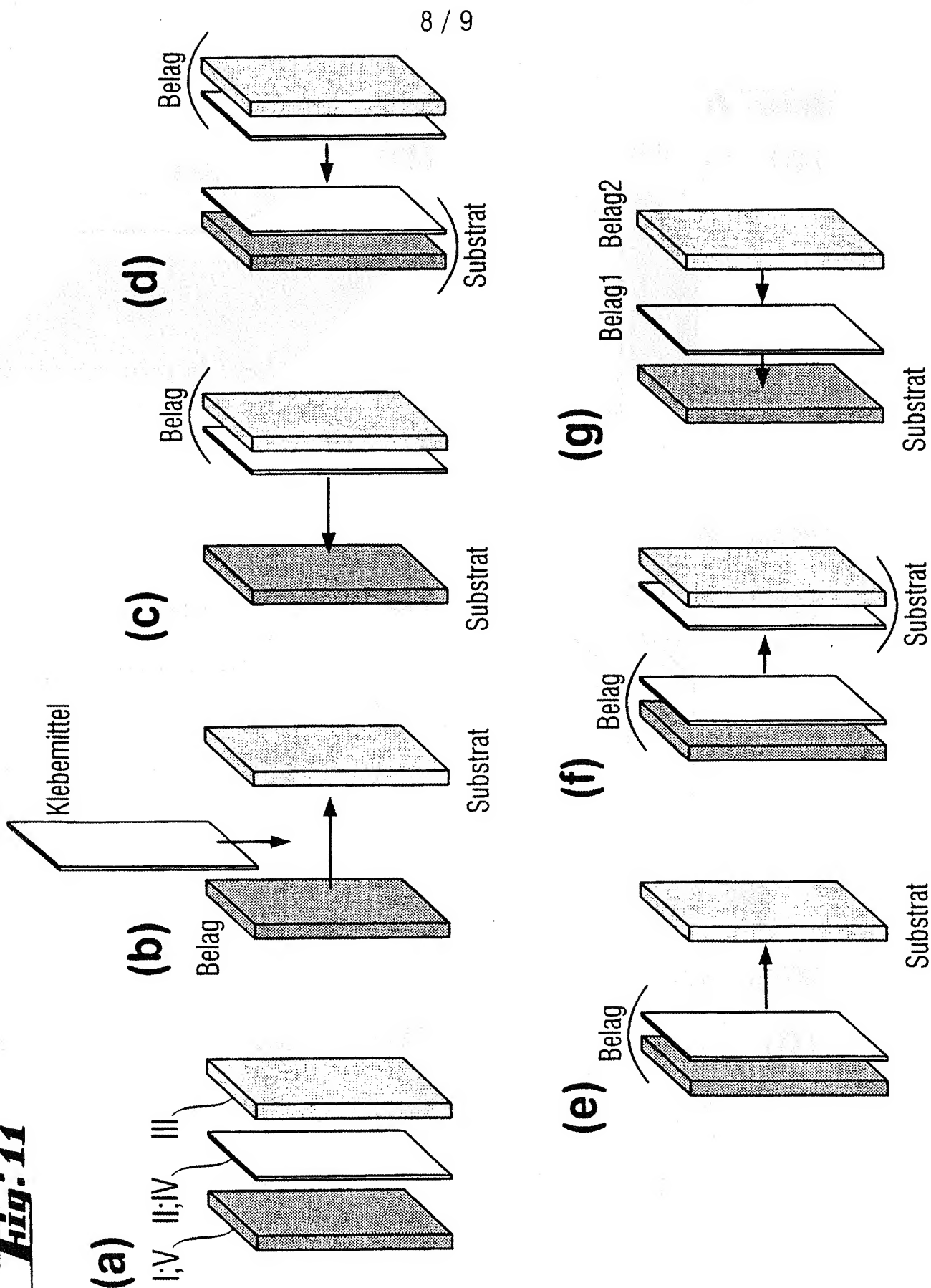
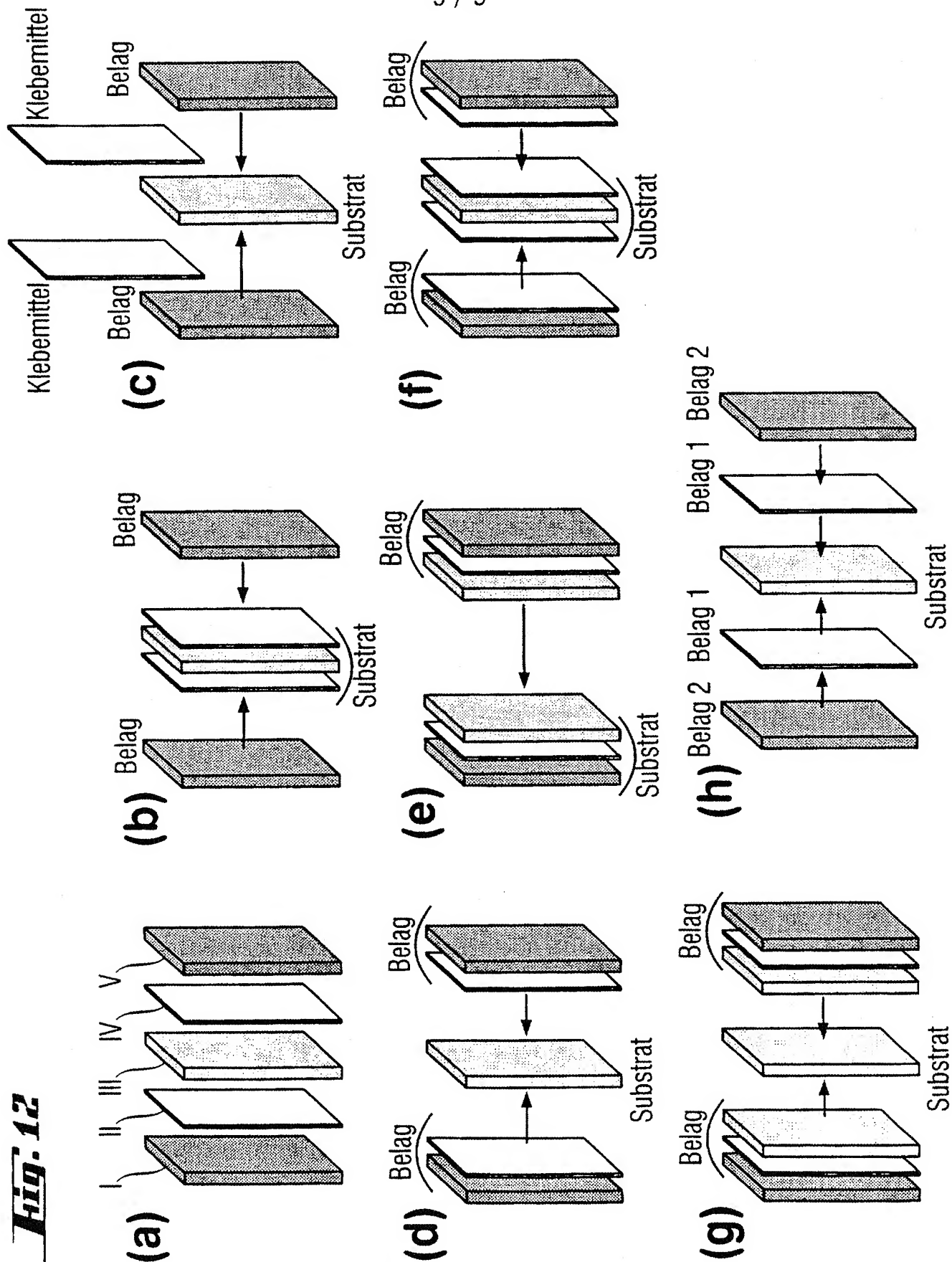


Fig. 11







PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 8/10	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23916 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)
---	-----------	--

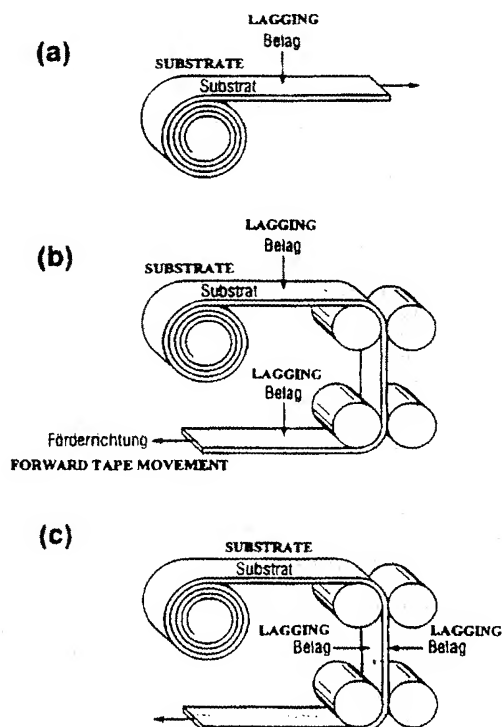
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05791</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. December 1996 (20.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 48 422.3 22. December 1995 (22.12.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSS, Joachim [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). BÖNSEL, Harald [DE/DE]; Hofgasse 4A, D-65529 Waldems (DE). DECKERS, Gregor [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Berliner Strasse 37, D-64409 Messel (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Johannesallee 12, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 19. März 1998 (19.03.98)</p>
--	--

(54) Title: MATERIAL COMPOSITES AND THE CONTINUOUS PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MATERIALVERBUNDE UND IHRE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to continuously produced material composites, with a uniform degree of production quality, containing (a) at least one layer which contains ion-conducting and/or electron-conducting material and (b) at least one layer which contains one or a plurality of other functional materials which come into close contact with an electron-conducting and/or ion-conducting layer. The relative extent of fluctuation of at least one composite property $\Delta x/x$, selected from the following group: thickness of the material composite, direct current conductivity, alternating current capacity and surface roughness, is $< 25\%$. In particular, the material composites have, optionally after conversion into a membrane-electrode assembly, in a fuel cell at maximum power a level of fluctuation in the electrical power ΔP_0 which is low in comparison with the electrical power P_0 , $\Delta P_0/P_0$ preferably being $< 25\%$. The application also relates to a process for continuous production of material composites with a uniform level of production quality, in which at least one flat formation which contains ion-conducting or electron-conducting material is continuously conveyed and bonded in electrical contact to at least one other formation or material which contains another functional material.



(57) Zusammenfassung

Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde mit gleichmäßiger Fertigungsqualität enthaltend (a) mindestens eine Schicht, die ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material enthält, (b) mindestens eine Schicht, die eines oder mehrere weitere Funktionsmaterialien enthält, welche sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befinden, wobei die relative Schwankungsbreite mindestens eine Verbundeigenschaft $\Delta x/x$, ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauigkeit, $< 25\%$ ist. Insbesondere weisen die Materialverbunde, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle am Leistungsmaximum eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung ΔP_0 auf, die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung P_0 und bevorzugt $\Delta P_0/P_0 < 25\%$ ist. Weiterhin betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichbleibender Fertigungsqualität, wobei mindestens ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes oder elektronenleitendes Material enthält, kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren Gebilde oder Material kontaktiert und verbunden wird, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 96/05791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 269 850 A (AMERICAN CYANAMID CO) 8 June 1988 see page 4, line 41-50 see page 5, line 45-58 see page 6, line 13-14 see examples 8-12,19 see claims 1,18,19,23 ---	1,16, 38-40
X	US 4 514 266 A (COLE FRANK J ET AL) 30 April 1985 see examples 1-9 see column 16, line 20-29 see claims 1-16 --- -/--	1,16,36, 38-40



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 1998

Date of mailing of the international search report

06.02.98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05791

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 037 515 A (TSAI HSIAO-CHU ET AL) 6 August 1991 see column 2, line 35-64 see column 4, line 10-26 see column 6, line 12-35 ---	1,16,38
E	WO 97 23919 A (HOECHST AG ;BOENSEL HARALD (DE); CLAUSS JOACHIM (DE); DECKERS GREG) 3 July 1997 see the whole document ---	1-40
X	US 4 569 730 A (KILLER ERIC) 11 February 1986 ---	1,2,16, 34,37-39 40
Y	see figure 1 see example 1 ---	
Y	US 5 010 050 A (WUELLENWEBER HEINZ ET AL) 23 April 1991 see claim 1 ---	1-16, 34-40
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 263 (E-1550), 19 May 1994 & JP 06 044984 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 18 February 1994, see abstract ---	1-16, 34-39
Y	GB 1 090 994 A (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AG) 15 November 1967 see the whole document ---	1,16,38
Y	US 4 437 952 A (SMITH ROGER A ET AL) 20 March 1984 see example 1 ---	1-16,38, 39
Y	US 5 146 391 A (MACFARLANE DOUGLAS R ET AL) 8 September 1992 see column 10, line 10 - column 12, line 50 see claims 1,50,58-61 ---	40
A	US 4 383 010 A (SPAEPEN GUSTAAF J F) 10 May 1983 see the whole document ---	1-16, 34-40
A	US 4 215 183 A (MACLEOD EDWARD N) 29 July 1980 see the whole document ---	1-16, 34-40
A	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 June 1994 see the whole document -----	1-16, 34-40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 96/05791**Box I** Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-16, 34 - 40
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

1. Claims: 1-16, 34-40

Claim 1: continuously produced material composite containing a) at least one layer comprising ionic- and/or electronic-conductive material, b) at least one layer with one or more functional materials in continuous contact with layer a), at least one composite feature (thickness, direct-current conductivity, alternating-current capacitance, surface roughness) having a relative variation range $\Delta x/x$ of $< 25\%$.

Claim 2: material composite under claim 1 with a variation range of electrical power ΔP which is small compared with the electrical power P .

Claims 3-15: material composite under claim 1 or 2, containing a) at least one intermediate gas-permeable layer made of ionic-conductive material and two layers of electronic-conductive material; and b) at least two layers which contain catalytically active materials and are in contact with one electronic-conductive layer and one ionic-conductive layer.

Claim 16: method for continuously producing material composites, wherein at least one sheet-like formation containing ionic- or electronic-conductive material is in continuous contact with an additional formation or material containing an additional functional material.

Claims 34-37: method under claim 16, wherein the first sheet-like formation containing electronic-conductive material is in continuous contact (claim 34) with a paste, a solution, a dispersion or an aerosol containing a catalytically active material; method, wherein the electronic-conductive material is carbon in a conductive modification (claim 35) or a metal (claim 36); method, wherein the sheet-like material is wet coated.

Claim 38: material composite obtained according to the method under claim 16.

Claim 39: use of the material composites in fuel cells or electrolyzers.

Claim 40: use of the material composites in electrolytic capacitors.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0269850 A	08-06-88	US 4808481 A AU 609425 B AU 8053787 A DK 568787 A JP 63190078 A CA 1328780 A	28-02-89 02-05-91 05-05-88 01-05-88 05-08-88 26-04-94
US 4514266 A	30-04-85	CA 1221334 A DE 3233010 A JP 58100695 A	05-05-87 28-04-83 15-06-83
US 5037515 A	06-08-91	CA 2024867 A JP 3104017 A	19-03-91 01-05-91
WO 9723919 A	03-07-97	DE 19548421 A	11-09-97
US 4569730 A	11-02-86	CH 663221 A EP 0151954 A	30-11-87 21-08-85
US 5010050 A	23-04-91	DE 3813744 A AT 106953 T CA 1328336 A DE 58907812 D EP 0339717 A ES 2057088 T JP 2015103 A	02-11-89 15-06-94 12-04-94 14-07-94 02-11-89 16-10-94 18-01-90
GB 1090994 A		CH 470912 A DE 1471649 A	15-04-69 13-03-69
US 4437952 A	20-03-84	CA 1196888 A DE 3278977 A EP 0097646 A JP 1042294 B JP 58501630 T WO 8302462 A	19-11-85 06-10-88 11-01-84 12-09-89 29-09-83 21-07-83
US 5146391 A	08-09-92	AU 6634390 A WO 9106585 A EP 0485531 A	31-05-91 16-05-91 20-05-92

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5146391 A		US 5212622 A	18-05-93
		US 5153820 A	06-10-92
		AU 615656 B	10-10-91
		AU 1724888 A	02-12-88
		AU 7016691 A	23-05-91
		WO 8808612 A	03-11-88
		EP 0312577 A	26-04-89
		JP 1503425 T	16-11-89
		US 4942501 A	17-07-90

US 4383010 A	10-05-83	NL 8003949 A	01-02-82
		CA 1169117 A	12-06-84
		EP 0043632 A	13-01-82
		JP 1626670 C	28-11-91
		JP 2054622 B	22-11-90
		JP 57046475 A	16-03-82

US 4215183 A	29-07-80	DE 2951965 A	17-07-80
		FR 2446015 A	01-08-80
		GB 2039133 A,B	30-07-80
		JP 1051856 B	07-11-89
		JP 1583666 C	22-10-90
		JP 55113272 A	01-09-80

DE 4241150 C	01-06-94	WO 9414203 A	23-06-94
		DE 59306542 D	26-06-97
		EP 0672305 A	20-09-95
		JP 8504293 T	07-05-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05791

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 269 850 A (AMERICAN CYANAMID CO) 8.Juni 1988 siehe Seite 4, Zeile 41-50 siehe Seite 5, Zeile 45-58 siehe Seite 6, Zeile 13-14 siehe Beispiele 8-12, 19 siehe Ansprüche 1, 18, 19, 23 ---	1, 16, 38-40
X	US 4 514 266 A (COLE FRANK J ET AL) 30.April 1985 siehe Beispiele 1-9 siehe Spalte 16, Zeile 20-29 siehe Ansprüche 1-16 --- -/-	1, 16, 36, 38-40

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

0 6. 02. 98

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05791

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 037 515 A (TSAI HSIAO-CHU ET AL) 6.August 1991 siehe Spalte 2, Zeile 35-64 siehe Spalte 4, Zeile 10-26 siehe Spalte 6, Zeile 12-35 ---	1,16,38
E	WO 97 23919 A (HOECHST AG ;BOENSEL HARALD (DE); CLAUSS JOACHIM (DE); DECKERS GREG) 3.Juli 1997 siehe das ganze Dokument ---	1-40
X	US 4 569 730 A (KILLER ERIC) 11.Februar 1986 ---	1,2,16, 34,37-39 40
Y	siehe Abbildung 1 siehe Beispiel 1 ---	
Y	US 5 010 050 A (WUELLENWEBER HEINZ ET AL) 23.April 1991 siehe Anspruch 1 ---	1-16, 34-40
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 263 (E-1550), 19.Mai 1994 & JP 06 044984 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 18.Februar 1994, siehe Zusammenfassung ---	1-16, 34-39
Y	GB 1 090 994 A (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AG) 15.November 1967 siehe das ganze Dokument ---	1,16,38
Y	US 4 437 952 A (SMITH ROGER A ET AL) 20.März 1984 siehe Beispiel 1 ---	1-16,38, 39
Y	US 5 146 391 A (MACFARLANE DOUGLAS R ET AL) 8.September 1992 siehe Spalte 10, Zeile 10 - Spalte 12, Zeile 50 siehe Ansprüche 1,50,58-61 ---	40
A	US 4 383 010 A (SPAEPEN GUSTAAF J F) 10.Mai 1983 siehe das ganze Dokument ---	1-16, 34-40
A	US 4 215 183 A (MACLEOD EDWARD N) 29.Juli 1980 siehe das ganze Dokument ---	1-16, 34-40
A	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1.Juni 1994 siehe das ganze Dokument -----	1-16, 34-40

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05791

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☒ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
1-16, 34 - 40
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 96/05791

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

1. Ansprüche: 1-16, 34 - 40

Anspruch 1: Kontinuierlich hergestellter Materialverbund enthaltend: a) mindestens eine Schicht, die ionen- und/oder elektronenleitendes Material enthält; und b) mindestens eine Schicht mit einem oder mehreren Funktionsmaterialien in innigem Kontakt mit Schicht a), mit einer relativen Schwankungsbreite $\Delta x/x$ mindestens einer Verbundeigenschaft (Dicke, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität, Oberflächenrauigkeit) von $< 25 \%$.

Anspruch 2: Materialverbund nach Anspruch 1 mit einer Schwankungsbreite der elektrischen Leistung ΔP , die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung P .

Ansprüche 3-15: Materialverbund nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend a) mindestens eine mittige gasdurchlässige Schicht aus ionenleitendem Material und zwei gasdurchlässige Schichten aus elektronenleitendem Material; und b) mindestens zwei Schichten, die katalytisch aktive Materialien enthalten und sich in Kontakt zu einer elektronenleitenden und einer ionenleitenden Schicht befinden.

Anspruch 16: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden, bei dem mindestens ein flächiges Gebilde, das ionen- oder elektronenleitendes Material enthält, kontinuierlich mit einem weiteren Gebilde oder Material, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält, kontaktiert wird.

Anspruch 34-37: Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das erste flächige Gebilde, das elektronenleitendes Material enthält, mit einer Paste, Lösung, Dispersion oder einem Aerosol, enthaltend katalytisch aktives Material, kontaktiert wird (Anspruch 34); Verfahren, bei dem das elektronenleitende Material Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation (Anspruch 35) oder Metall (Anspruch 36) ist; Verfahren, bei dem das flächige Gebilde nassbeschichtet wird (Anspruch 37).

Anspruch 38: Materialverbund nach dem Verf. nach Anspruch 16.

Anspruch 39: Verwendung der Materialverbunde in Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren.

Anspruch 40: Verwendung der Materialverbunde in Elektrolytkondensatoren.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05791

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0269850 A	08-06-88	US 4808481 A AU 609425 B AU 8053787 A DK 568787 A JP 63190078 A CA 1328780 A	28-02-89 02-05-91 05-05-88 01-05-88 05-08-88 26-04-94
US 4514266 A	30-04-85	CA 1221334 A DE 3233010 A JP 58100695 A	05-05-87 28-04-83 15-06-83
US 5037515 A	06-08-91	CA 2024867 A JP 3104017 A	19-03-91 01-05-91
WO 9723919 A	03-07-97	DE 19548421 A	11-09-97
US 4569730 A	11-02-86	CH 663221 A EP 0151954 A	30-11-87 21-08-85
US 5010050 A	23-04-91	DE 3813744 A AT 106953 T CA 1328336 A DE 58907812 D EP 0339717 A ES 2057088 T JP 2015103 A	02-11-89 15-06-94 12-04-94 14-07-94 02-11-89 16-10-94 18-01-90
GB 1090994 A		CH 470912 A DE 1471649 A	15-04-69 13-03-69
US 4437952 A	20-03-84	CA 1196888 A DE 3278977 A EP 0097646 A JP 1042294 B JP 58501630 T WO 8302462 A	19-11-85 06-10-88 11-01-84 12-09-89 29-09-83 21-07-83
US 5146391 A	08-09-92	AU 6634390 A WO 9106585 A EP 0485531 A	31-05-91 16-05-91 20-05-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05791

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5146391 A		US 5212622 A	18-05-93
		US 5153820 A	06-10-92
		AU 615656 B	10-10-91
		AU 1724888 A	02-12-88
		AU 7016691 A	23-05-91
		WO 8808612 A	03-11-88
		EP 0312577 A	26-04-89
		JP 1503425 T	16-11-89
		US 4942501 A	17-07-90

US 4383010 A	10-05-83	NL 8003949 A	01-02-82
		CA 1169117 A	12-06-84
		EP 0043632 A	13-01-82
		JP 1626670 C	28-11-91
		JP 2054622 B	22-11-90
		JP 57046475 A	16-03-82

US 4215183 A	29-07-80	DE 2951965 A	17-07-80
		FR 2446015 A	01-08-80
		GB 2039133 A,B	30-07-80
		JP 1051856 B	07-11-89
		JP 1583666 C	22-10-90
		JP 55113272 A	01-09-80

DE 4241150 C	01-06-94	WO 9414203 A	23-06-94
		DE 59306542 D	26-06-97
		EP 0672305 A	20-09-95
		JP 8504293 T	07-05-96
